Verhalten von Baumwolle und Baumwollfärbungen zu verdünnten Kupfersalzlösungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Otto Leuchs

aus **Nürnberg.**

ACAD. LUGDUNO BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 31. Mai 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinem lieben Vater
in Dankbarkeit gewidmet.

Diese Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. B. Rassow,

spreche ich auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0073

Vorwort.

In der modernen Färbereipraxis hat die Methode weite Verbreitung gefunden, unechten Baumwollfärbungen durch Nachbehandlung mit Kupfersalzen eine höhere Lichtechtheit zu verleihen. Durch wiederholte Wäsche büßen jedoch derartige Färbungen ihre Lichtechtheit wieder ein, indem sie Kupfer verlieren und auf ihren ursprünglichen Zustand zurückgehen. Ich hoffte nun, die Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluß der Wäsche dadurch erhöhen zu können, daß ich die Behandlung der Baumwolle mit Kupfersalzen vorangehen und dann erst auf die mit Kupfer gebeizte Baumwolle den Farbstoff aufziehen ließ. Ich erwartete, daß bei dieser Reihenfolge der Behandlung das Kupfer seinen günstigen Einfluß auf die Lichtechtheit in erhöhtem Maße ausüben werde. Daneben würden verschiedene technische Vorteile diese Methode wertvoll gemacht haben.

Meine Hoffnung hat sich aber nicht verwirklicht. Die Versuche ergaben, daß die Methode der Vorbehandlung — von einem Falle abgesehen — weder eine Verbesserung bedeutet, noch einen gleichwertigen Ersatz des üblichen Verfahrens der Nachbehandlung zu bieten vermag.

Verschiedene Beobachtungen, die ich bei der Vorbehandlung der Baumwolle mit Kupfersalzen machte, gaben mir dann Anlaß, die trotz vielfacher Bemühungen noch ungelöste Frage der Aufnahmefähigkeit der Baumwolle für Metallsalze an dem Beispiel der Kupfersalze eingehend zu studieren. Ich suchte daher die Fragen zu entscheiden: Wie verhält sich Baumwolle zu verdünnten Kupfersalzlösungen? Aus welchen Ursachen

und in welcher Form nimmt sie Kupfer daraus auf? Wie verhält sich chemisch reine Baumwolle zu verdünnten Kupfersalzlösungen?

Die Zusammenstellung der sehr zerstreuten Literatur über das Verhalten der Baumwolle zu verdünnten Metallsalzlösungen und die Beschreibung meiner einschlägigen Versuche bilden den zweiten Teil der Arbeit.

I. Vorkupfern an Stelle von Nachkupfern bei Baumwollfärbungen.

Theoretischer Teil.

Die organischen Farbstoffe bleichen im Licht und unter dem Einfluß der Atmosphärilien mehr oder weniger rasch aus. Welcher Art die Einwirkung des Lichtes hierbei ist, welche chemischen Reaktionen sich abspielen und zu welchen Endprodukten sie führen, ist trotz der großen Bedeutung dieser Frage bis jetzt in weitaus den meisten Fällen noch völlig unbekannt. Von hervorragend technischer Bedeutung und von wissenschaftlichem Interesse ist nun der Prozeß der Nachbehandlung der Ausfärbungen mit Metallsalzen, durch die viele Farbstoffe eine größere Echtheit in verschiedener Hinsicht erlangen. Insbesondere erhöhen die Kupfersalze die Lichtechtheit vieler Benzidinfarbstoffe in hervorragendem Maße. (Verfahren zum Nachkupfern, D.R.P. Nr. 56463 [1889]). Die Methode der Nachbehandlung ist hierbei folgende: Die gefärbte Ware wird nach dem Spülen in einer verdünnten, mit wenig Essigsäure versetzten Lösung eines Kupfersalzes (Kupfersulfat) bei erhöhter Temperatur einige Zeit lang umgezogen. Hierbei nimmt sie Kupfer auf. Die Farbe ändert sich, und das Aussehen wird meist etwas stumpfer. Bei der Belichtung erweisen sich viele derartig „gekupferte" Farben noch nach wochenlanger Einwirkung des Lichtes unverändert, während sie sonst nach dieser Zeit bereits vollkommen zerstört sind.

Auf welchen Ursachen die Erhöhung der Lichtechtheit durch die Kupfersalze beruht, ist ebensowenig aufgeklärt wie die Wirkung des Lichtes auf die Farben. Es existieren dort wie hier verschiedene Annahmen, die sich teilweise widersprechen. Nach Albert Scheurer[1]) wirkt das Kupfer als Lichtfilter. Er nimmt an, daß ein dünnes Häutchen von Kupfer die Farbe

[1]) Lehnes Färberzeitung 1890/91, 153.

umhüllt und vor dem Lichte schützt. Camille Schoen[1]) führt die Wirkung der Kupfersalze auf ihre oxydierenden Eigenschaften zurück. Er geht von der Annahme aus, daß der Zerstörungsprozeß der Farben, der sich im Lichte abspielt, ein Reduktionsvorgang sei. Die Kupfersalze sollen nun durch Rückoxydation diesem Prozeß entgegenwirken. C. Rumpf[2]) schreibt: „Für Oxydation spricht die Tatsache, daß die gekupferten Farbstoffe beim Belichten zu ihrem ursprünglichen Farbenton zurückzukommen trachten. Die durch Kupfern grüner gewordenen Benzoazurine werden beim Belichten röter, die röter gewordenen Derivate des Äthoxybenzidins blauer, das Licht wirkt auch hier, wie schon Camille Schoen am metawolframsauren Natron nachgewiesen hat, reduzierend. Nach meinen Beobachtungen wird das auch dadurch bestätigt, daß das gekupferte rote Diaminblau 3 R durch Nachbehandlung mit Glyzerin blauer und durch das stärker reduzierend wirkende Zinnchlorür wieder auf den ursprünglichen Ton zurückgeführt wird. Dasselbe ist der Fall bei den Benzoazurinen und dem Diaminblau B. Die so mit Reduktionsmitteln behandelten gekupferten Färbungen verlieren ihre vorher hohe Lichtechtheit wieder gänzlich."

A. Kertesz[3]) nimmt an, daß bei der Nachbehandlung der Baumwollfarbstoffe ein unlöslicher oder doch schwer löslicher Farblack sich bilde. Justin Müller[4]) vermutet die Bildung eines Kupfersalzes der Farbstoffsäure. A. Ganswindt[5]) „neigt der Ansicht zu, daß die wasserdichtmachende Eigenschaft der Kupfersalze die Ursache der Erhöhung der Lichtechtheit ist insofern, als die schwierige Netzbarkeit eines mit Kupfersalzen behandelten Gewebes auch vor dem Eindringen der Luftfeuchtigkeit schützt und so die Einwirkung des Lichtes auf ein kleines Maß reduziert."

Für die Lösung der Frage nach der Ursache der Wirkung der Kupfersalze können die folgenden Versuche von Interesse sein, bei denen an Stelle der Nachbehandlung eine Vorbehandlung

---

[1]) Ebenda 1892/93,274.
[2]) Ebenda 1897, 293.
[3]) Lehnes Färberzeitung 1897, 17.
[4]) L'Industrie textile 1899.
[5]) Theorie und Praxis der modernen Färberei 1903, II, S. 282.

der Baumwolle mit Kupfersalzen vor dem Ausfärben zur Erhöhung der Lichtechtheit versucht wurde.

Die Baumwolle wurde zu diesem Zweck in verschiedener Weise mit Kupfer gebeizt, danach mit einigen Farbstoffen, deren Lichtechtheit durch Nachbehandlung mit Kupfersulfat erfahrungsgemäß verbessert wird, ausgefärbt und die Ausfärbungen geprüft, indem sie mit den direkten Ausfärbungen der betreffenden Farbstoffe auf nicht vorbehandelte Baumwolle, sowie den entsprechenden mit Kupfersulfat nachbehandelten Färbungen verglichen wurden. Zum Verkupfern wurde zunächst Kupfersuccinimid angewandt. Dieses Salz zersetzt sich leicht in der Wärme in kolloides Kupferhydroxyd und freies Succinimid, und es gelang dadurch, die Baumwolle mit hydratischem Kupferoxyd zu beladen. Das Kupferoxyd schlug sich hierbei rein mechanisch auf der Faser, die es bräunlich färbte, nieder. An Stelle von Succinimidkupfer wurden weiterhin Kupferacetat, Kupfersulfat, Kupferchlorid und Kupfernitrat zum Beizen der Baumwolle angewandt. Aus den Lösungen dieser Salze nahm ungebleichte wie gebleichte Baumwolle eine geringe Menge Kupfer in unauswaschbarer Weise auf. Sie färbte sich hierbei deutlich hellgrün.

In dieser Form war die Baumwolle jedoch zum Färben nicht geeignet, da sie die Farbstoffe nur schlecht annahm. Wurde sie jedoch nach dem Verkupfern längere Zeit mit Leitungswasser ausgekocht, so nahm sie ein hellbräunliches Aussehen an und ließ sich dann ebenso gut anfärben wie die mit Succinimidkupfer behandelte Baumwolle.

Immerhin ließ sich sowohl die mit Succinimidkupfer wie die mit den übrigen genannten Kupfersalzen vorbehandelte Baumwolle schlechter färben wie nicht vorbehandelte Baumwolle. Dies zeigten auch einige Versuche, bei denen die Baumwolle erst in Kupfersalzlösung, und danach zur Fixierung des Kupfers auf der Faser mit Sodalösung behandelt worden war.

Zum Färben wurden die Baumwollfarbstoffe Chikagoblau 6 B, Chrysamin G, Azoviolett, Benzoindigoblau, Phenaminblau G, Melanogenblau B G pat und Benzoreinblau gewählt.

Nach Angabe der Fabriken, die diese Farbstoffe herstellen, wird bei allen die Lichtechtheit durch Nachbehandlung mit Kupfersulfat erhöht.

Die Ausfärbungen dieser Farbstoffe auf vorgekupferte Baumwolle fielen, wie bereits bemerkt, farbschwächer aus wie die auf gewöhnliche Baumwolle und sahen unansehnlicher aus. Ferner war eine Änderung der Nuance des betreffenden Farbstoffes zu konstatieren und zwar im gleichen Sinne, wie sie durch die Methode der Nachbehandlung mit Kupfersulfat herbeigeführt wurde. So wurde Chikagoblau grüner, Benzoreinblau röter usw. Abweichend verhielt sich Melanogenblau (s. S. 22).

Was die Lichtechtheit anlangt, so wurde sie bei allen Farbstoffen (abgesehen von Chrysamin G) durch die Vorbehandlung der Baumwolle mit Kupfersalzen verbessert, wobei die Art des Kupfersalzes keinen wesentlichen Unterschied ausmachte. Während die Ausfärbung des betreffenden Farbstoffes auf gewöhnliche, weder vor- noch nachbehandelte Baumwolle infolge Einwirkung des Lichtes rasch verblaßte, erwies sich die vorgekupferte Färbung erheblich widerstandsfähiger, ohne jedoch im allgemeinen die Lichtechtheit der mit Kupfersulfat nachbehandelten Färbungen zu erreichen. Die Nachbehandlung mit Kupfersulfat ist daher die bessere Methode.

Nur eine Färbung von Chikagoblau 6 B auf mit 3 % Succinimidkupfer vorgekupferter Baumwolle zeigte die gleiche Lichtechtheit wie die entsprechende nachbehandelte Färbung. Auffallenderweise wurde auch ihre ursprünglich unschöne Farbe beim Belichten schöner.

Einige Färbungen von Melanogenblau B G pat auf vorgekupferter Baumwolle besaßen gleichfalls eine hervorragende Lichtechtheit.

Weitere Versuche, z. B. Vorkupfern in konzentrierteren Kupfersalzlösungen, ferner Vorkupfern, Ausfärben und Nachbehandeln mit sehr verdünnter Essigsäure lieferten keine wesentlich besseren Resultate (s. S. 23).

Immerhin zeigten diese Versuche, daß auch eine Vorbehandlung der Baumwolle mit Kupfersalzen die Lichtechtheit der Farbstoffe zu erhöhen vermag.

Diese Tatsache spricht einigermaßen gegen die oben erwähnte Ansicht A. Scheurers, das Kupfer wirke als Lichtfilter und erhöhe insofern die Lichtechtheit der Farbstoffe. Denn das Kupferhydroxyd usw., das sich auf der Faser nieder-

geschlagen hat, wird bei diesem Verfahren zum Teil wenigstens von dem Farbstoff nachträglich überfärbt. Aus eben diesem Grunde wird auch die wasserdichtmachende Eigenschaft der Kupfersalze nicht zur Geltung gelangen können und daher die Ansicht von Ganswindt nicht zutreffen, daß die Verbesserung der Lichtechtheit auf einer derartigen Wirkung der Kupfersalze beruhe.

Da Benzoreinblau und Chikagoblau mit Kupfersalzen Niederschläge geben, die in ihrer Nuance ziemliche Übereinstimmung mit der Nuance der nachgekupferten (bzw. vorgekupferten) Färbungen zeigen, so glaube ich schließen zu dürfen, daß es sich hier um die Bildung von Verbindungen des Kupfers mit den Farbstoffen handelt, denen dann nach Ansicht Justin Müllers eine größere Lichtechtheit zukommt.

Aus meinen Versuchen ging nun aber klar hervor, daß die Art der Vorbehandlung der Baumwolle mit Kupfersalzen, die Art des Beizens, von wesentlicher Bedeutung für das Gelingen des in Frage stehenden Verfahrens war. Es wurden daher diese Versuche nicht fortgesetzt, sondern das Verhalten der Baumwolle zu verdünnten Kupfersalzlösungen und die Ursache der Kupferaufnahme festzustellen versucht. Über diese Versuche wird in dem zweiten Teil dieser Arbeit berichtet. Sie haben ergeben, daß chemisch reine Baumwollcellulose aus verdünnter Kupfersulfatlösung kein Kupfer aufzunehmen imstande ist. Die Verunreinigungen der Baumwolle aber, welche eine Aufnahme von Kupfer veranlassen, scheinen als Beize wenig geeignet zu sein. Will man daher nicht mit leicht zersetzlichen Kupfersalzen, wie Kupfersuccinimid, oder nach dem Zweibadverfahren (Kupfersulfatlösung und Sodalösung) die Baumwolle nur oberflächlich mit hydratischem Kupferoxyd bzw. basischem Karbonat imprägnieren – Methoden, die, nach dem berichteten ungünstigen Ergebnis zu schließen, kaum erfolgreich sein werden — so könnten noch alkalische Kupfersalzlösungen als Beizen in Betracht kommen, da aus diesen die Baumwolle (Cellulose) Kupfer unter Bildung von Kupferalkalicellulose[1]) aufzunehmen imstande ist.[2])

[1]) Normann, Chemikerztg. 1906, S. 584.

[2]) Vergl. hierzu M. Bonnet, Compt. rend. **171**, 518 (1893).

Experimenteller Teil.

Ausfärbungen mit Chikagoblau 6 B, Chrysamin G, Azoviolett und Benzoindigoblau.

a) Vorbehandlung der Baumwolle mit Succinimidkupfer.

Zu diesen Versuchen wurde ungebleichte amerikanische Baumwolle, eingeteilt in Stränge von je 10 g, angewandt. Die Baumwolle war mit Soda und Seife mehrmals abgekocht und mit Leitungswasser gründlich gespült worden.

Kupfersuccinimid, $Cu(NC_4H_4O_2)_2 \cdot 6\,H_2O$, wurde nach H. Ley und F. Werner[1]) durch Eintragen von festem Succinimid in Kupferacetatlösung hergestellt. Kupfersuccinimid ist in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung erfährt das Salz eine hydrolytische Spaltung. Die Farbe verändert sich über grün nach braun. In der braunen Lösung ist Kupferoxyd in kolloidem Zustande enthalten und kann daraus durch Zusatz eines Elektrolyten als hydratisches Oxyd in Form brauner Flocken ausgefällt werden.

Die Baumwollstränge wurden mit destilliertem Wasser benetzt in die heiße kolloide Kupferoxydlösung eingetragen. Binnen kurzer Zeit schlug sich das gesamte Kupferoxyd auf der Faser nieder und färbte sie je nach der Menge des angewandten Succinimidkupfers mehr oder weniger tief braun an. Das Succinimid blieb dabei in der Lösung zurück, wie die Untersuchung der ablaufenden Flüssigkeit ergab.

In dieser Weise wurde die Baumwolle mit 1 %[2]) (und in einigen Fällen mit 3 %) Kupfersuccinimid „verkupfert." Die

[1]) Berl. Ber. **39**, 2178 (1906); siehe auch H. Ley, Berl. Ber. **38**, 2201 (1905).

[2]) Die Angaben in % beziehen sich stets auf das Gewicht der angewandten Baumwolle.

Lösungen wurden vollständig entfärbt. Die Baumwolle wurde schließlich noch mit heißem destillierten Wasser ausgewaschen.

Nach dieser Vorbehandlung wurde die Baumwolle mit verschiedenen Farbstoffen gefärbt. Zum Vergleich wurden auch mit jedem dieser Farbstoffe je zwei Stränge gewöhnlicher nicht vorbehandelter Baumwolle gefärbt und von diesen Ausfärbungen je 1 Strang mit 3% Kupfersulfat und 1% Essigsäure $^3/_4$ Stunde bei 80° nachbehandelt. Diese 3 verschiedenen Arten von Ausfärbungen, die direkte, die mit Kupfersulfat nachbehandelte und die mit Kupfersuccinimid vorbehandelte, wurden dann verglichen und auf ihre Lichtechtheit hin geprüft.

Gefärbt wurde mit 4% folgender Farbstoffe:

1. Chikagoblau 6 B (von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin) und zwar 1 Stunde lang bei 60° unter Zusatz von Natriumsulfat.

2. Chrysamin G (von den Farbenfabriken Bayer & Co.) und zwar 1 Stunde lang bei 80—90° unter Zusatz von 10% Natriumphosphat und 2,5% Seife.

3. Azoviolett (von Bayer & Co.) und zwar 1 Stunde lang bei 80—90° unter Zusatz von Natriumsulfat.

4. Benzoindigoblau (von Bayer & Co.), und zwar 1 Stunde lang bei 80—90°. Die Flotten wurden in keinem Falle ausgezogen. Diejenigen Flotten, in denen die „vorgekupferte“ Baumwolle gefärbt wurde, waren nach dem Ausfärben trüb. Sie enthielten einen Niederschlag, der kupferhaltig war. Ein Teil des Kupfers war daher von der Faser abgelöst worden.

Nach dem Ausfärben wurde die Baumwolle kurz gespült, getrocknet und geprüft. Belichtet wurden die Ausfärbungen in einer nach Süden offenen Halle. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben (s. folgende Seite).

Im Vergleich zu den direkten und nachgekupferten Ausfärbungen fielen die vorgekupferten Ausfärbungen durchweg farbschwächer aus. Die Farbstoffe schienen schlechter auf die vorgekupferte Baumwolle aufzuziehen. Die Eigenschaften einer Beize, die die Verbindung von Faser mit Farbstoff festigt, hatte also das Kupferoxyd nicht.

Durch Vor- wie Nachkupfern wurde die Nuance der Farbstoffe nach der gleichen Richtung hin verändert — Chikago-

blau wurde grüner, Chrysamin G bräunlicher, Azoviolett blauer, — wenn auch bereits die verschiedene Farbtiefe im übrigen ein ungleiches Aussehen herbeiführte. Durch Belichten näherten sich die durch Vor- wie Nachkupfern veränderten Farben allmählich dem Farbton, der dem betr. Farbstoff eigen war. Die durch Vor- und Nachkupfern blaueren Azoviolettfärbungen wurden langsam violetter usw.

	I. Direkte Ausfärbung		II. Nachgekupferte Ausfärbung		III. Vorgekupferte Ausfärbung	
	Nuance	Lichtechtheit	Nuance	Lichtechtheit	Nuance	Lichtechtheit
Chikagoblau 6 B	blau	unecht	blaugrün	sehr echt	(grünlich)-blau	zwischen I und II
Chrysamin G	gelb	sehr echt	gelblich-braun	nicht echt; das ursprüngliche Gelb kommt zum Vorschein	rötlicher braun	nicht echt (wie II)
Azoviolett	violett	unecht	violett-blau	sehr echt; wird allmählich wieder violett	blau-violett	zwischen I und II (wird violetter)
Benzoindigoblau	wurde wenig verändert in seiner Nuance. Die Echtheit der vorgekupferten und der nachgekupferten Färbung erwies sich ungefähr gleich.					

Was die Lichtechtheit betrifft, so erwiesen sich die mit Kupfersulfat nachbehandelten Färbungen als die echtesten.[1]) Sie waren echter wie die vorgekupferten Färbungen, die jedoch ihrerseits wieder echter waren, als die einfachen, weder vor- noch nachbehandelten Ausfärbungen. Nur eine Ausfärbung von Chikagoblau 6 B auf mit 3 % Succinimidkupfer (gegen 1 % bei den übrigen Versuchen) vorbehandelter Baumwolle war ungefähr ebenso echt wie die nachgekupferte Färbung von Chikagoblau. Ihr Aussehen war jedoch ein unschönes mattes

[1]) Chrysamin G ist an sich sehr lichtecht.

Grünblau, das allerdings durch Belichten allmählich blauer und schöner wurde.

b) Vorbehandlung der Baumwolle mit Kupferacetat.

.Zu diesen Versuchen diente die gleiche amerikanische Baumwolle wie im vorstehenden Abschnitt. Sie wurde mit 1 % Kuferacetat in sehr verdünnter Lösung (0,2 g Kupferacetat auf 0,5 Liter Wasser) „verkupfert". Sie nahm nur einen Teil des Kupfers auf und zeigte danach ein schwach grünliches Aussehen. Selbst durch wiederholtes Auskochen mit Wasser konnte das Kupfer von der Faser nicht wieder entfernt werden. Das grünliche Aussehen behielt die Baumwolle auch unverändert bei, wenn zum Auskochen destilliertes Wasser angewandt wurde. Beim Auskochen mit Leitungswasser wurde sie allmählich braun.

Die grünliche Baumwolle erwies sich zum Ausfärben gänzlich ungeeignet. Die Färbung fiel sehr farbschwach aus. Erst nach dem Auskochen mit Leitungswasser ließ sie sich ebensogut, in einigen Fällen sogar etwas besser anfärben wie die mit Kupfersuccinimid verkupferte Baumwolle, lieferte im übrigen jedoch genau das gleiche Resultat wie diese: Die Farbnuance von Chikagoblau 6 B, (Chrysamin G) und Azoviolett wurde in ähnlicher Weise beeinflußt wie durch die Vorbehandlung mit Succinimidkupfer, und die Färbungen besaßen ungefähr den gleichen Grad von Lichtechtheit wie jene.

Ausfärbungen mit Phenaminblau G und Melanogenblau B G pat.

Außer mit den bisher angeführten Farbstoffen wurden einige Versuche mit Phenaminblau G (von der Badischen Anilin- und Sodafabrik) und Melanogenblau B G pat (von Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M.) angestellt. Zu diesen Versuchen diente ungebleichte Baumwolle; zum Vorkupfern der Baumwolle wurden neben Succinimidkupfer und Kupferacetat noch sehr verdünnte Lösungen von Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferchlorid angewandt. Es wurde mit 5 % Phenaminblau unter Zusatz von Glaubersalz und Pott-

asche 1 Stunde lang bei 90° ausgefärbt. Die Ausfärbungen auf der vorgekupferten Baumwolle waren durchweg farbschwach und kaum lichtechter wie die direkte Ausfärbung.

Die Ausfärbungen mit Melanogenblau (6%) auf vorgekupferte Baumwolle zeigten die gleiche Farbtiefe wie die direkten Ausfärbungen, aber eine veränderte Nuance: Die direkte Ausfärbung von Melanogenblau war blau und wurde durch Nachbehandlung mit 2% Kupfersulfat grüner. Verkupferte Baumwolle lieferte mit diesem Farbstoff gefärbt graue Töne.

Diese Melanogenausfärbungen waren hervorragend waschecht. Die Prüfung auf Waschechtheit wurde so ausgeführt, daß die Stränge in Seifenlösung (5 g Schmierseife und 3 g kristallisierte Soda pro 1 Liter Wasser) 1 Stunde lang bei 40° behandelt wurden, (wobei sie mit gebleichtem Baumwollgarn und weißem Wollgarn verflochten waren). Die Lichtechtheit der vorgekupferten Ausfärbungen war der der direkten Ausfärbungen überlegen und der Lichtechtheit der nachgekupferten Färbungen ebenbürtig. Besonders deutlich zeigte dies eine Ausfärbung, die durch mehrstündiges Einlegen in verdünnte Kupfersulfatlösung, kurzes Spülen und Behandeln mit verdünnter Sodalösung vorbehandelt worden war.

Ausfärbungen mit Benzoreinblau.

I. Auf vorgekupferte gebleichte Baumwolle.

Zu den folgenden Versuchen wurde mit Chlorkalk gebleichte ägyptische Baumwolle (Makogarn) angewandt. Diese Baumwolle wurde mit 2% Succinimidkupfer sowie in sehr verdünnten (Kupfergehalt ca. 0,1% bezogen auf das Gewicht der Baumwolle) Lösungen von Kupferacetat, Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferchlorid „verkupfert". Sie nahm, ähnlich der ungebleichten Baumwolle, aus den Lösungen der 4 zuletzt genannten Kupfersalze eine geringe Menge Kupfer auf. Sie färbte sich hierbei deutlich hellgrün. Diese Stränge lieferten beim Ausfärben wiederum schlechte Resultate. Sie ließen sich sehr schlecht anfärben und besaßen weder Waschechtheit noch Lichtechtheit. Ihr Ausfärbevermögen wurde jedoch verbessert.

wenn sie nach dem Verkupfern mit Leitungswasser mehrfach ausgekocht waren. Wie spätere Versuche ergeben haben, ist die Kupferaufnahme auf gewisse Verunreinigungen der Baumwolle zurückzuführen. So wurden auf der Baumwolle unter anderem Fettsäuren nachgewiesen. Diese bildeten in den Kupfersalzlösungen ihre grün gefärbten, (in Wasser) unlöslichen Kupfersalze (ölsaures, palmitinsaures Kupfer usw.) Derartig verkupferte Baumwolle ließ sich schwer benetzen und daher schlecht anfärben, woran die bekannte wasserdichtmachende Eigenschaft jener fettsauren Salze schuld gewesen sein wird. Bei dem Auskochen mit Leitungswasser werden vermutlich diese fettsauren Kupfersalze durch die im Wasser gelösten Bikarbonate zersetzt. Auskochen mit destilliertem Wasser veränderte nämlich die grünliche Farbe der Baumwolle nicht.

Eine weitere Methode vorzukupfern war die oben bereits angedeutete:

Die Baumwolle wurde in verdünnte Lösungen von Kupfersulfat und Kupferacetat über Nacht eingelegt, dann abgepreßt, kurz gespült und in verdünnter ca. 1 %iger Sodalösung umgezogen. Zum Ausfärben wurde Benzoreinblau (Bayer & Co.) gewählt. Es wurde stets mit 5 % Farbstoff von kalt nach heiß 1 Stunde lang ausgefärbt. Die direkte Ausfärbung auf Baumwolle war blau, durch Nachbehandlung mit Kupfersulfat wurde ihre Nuance röter. Vorgekupferte Baumwolle färbte sich durchweg schlechter an; die Ausfärbungen zeigten ebenfalls eine rötere Nuance. Ihre Waschechtheit wurde in der angegebenen Weise geprüft. Alle vorgekupferten Ausfärbungen erwiesen sich als sehr wenig waschecht, sie veränderten zum Teil die Farbe etwas und schmutzten auf mitgewaschene weiße Baumwolle ab. Die Lichtechtheit der vorgekupferten Ausfärbungen war besser wie diejenige der direkten Ausfärbung, erreichte jedoch in keinem Falle die Echtheit der mit 2 % Kupfersulfat nachbehandelten Ausfärbung.

II. Auf vorgekupferte ungebleichte Baumwolle.

Es wurden noch einige Versuche angestellt, bei denen einerseits mit konzentrierteren Kupfersalzlösungen vorgekupfert, ferner eine Nachbehandlung der vorgekupferten Färbungen mit

sehr verdünnter Essigsäure vorgenommen wurde. Da die vorgekupferte Baumwolle sich, wie erwähnt, schlechter anfärben ließ, wurde andererseits versucht durch Vermehrung des Farbstoffs, oder durch Zusatz von Glaubersalz zum Färbebade tiefere Färbungen zu bekommen.

1. Zu diesen Versuchen diente ungebleichte amerikanische Baumwolle. Sie wurde mit 30% Kupferacetat und 30% Kupfersulfat vorbehandelt, ausgewaschen und mit 5% Benzoreinblau ausgefärbt. Die Versuche lieferten kein besseres Resultat, sondern bestätigten im wesentlichen das bereits früher erhaltene: Die Färbungen waren heller und röter wie die auf nicht vorbehandelter Baumwolle; in ihrer Lichtechtheit waren sie verbessert, jedoch nicht in dem Maße, wie die mit 4% Kupfersulfat nachbehandelten Färbungen. Es sei erwähnt, daß die Lichtechtheit der mit Kupfersulfat vorgekupferten Ausfärbungen sich dadurch noch etwas verbessern ließ, daß sie einer Nachbehandlung mit sehr verdünnter Essigsäure unterworfen wurden.

2. Die gleiche Baumwolle wurde mit 4% Kupfersulfat und Kupferacetat in sehr verdünnter Lösung vorgekupfert und dann teils mit 9% Benzoreinblau, teils mit 5% Benzoreinblau und 4% Glaubersalz ausgefärbt. Auf diese Weise wurden tiefere Farben erhalten. Die Prüfung ihrer Lichtechtheit ergab jedoch das gleiche Resultat wie die bereits mitgeteilten Versuche.

II. Verhalten der Baumwolle zu verdünnten Kupfersalzlösungen.

Einleitung.

Zum Beizen der Baumwolle verwendet man gewöhnlich leichtzersetzliche Lösungen von Metallsalzen wie basischen sogenannten „abgestumpften“ Alaun. Lösungen von normalen Metallsalzen sind unbrauchbar. Der Grund hierfür liegt darin, daß Baumwolle nur aus jenen erhebliche Mengen an Metall in Form von stark basischem Salz oder Hydroxyd und zwar im wesentlichen auf mechanische Weise aufnimmt, während sie aus diesen praktisch kaum Metall auf sich zu fixieren vermag. Geringe Mengen an Metall werden jedoch auch in letzterem Falle fast stets aufgenommen, selbst aus Lösungen normaler Metallsalze starker Säuren. In welcher Weise nun dieser Vorgang erfolgt, welcher Art die Aufnahme dieser geringen Metallmengen ist, ob das Metallsalz hierbei als solches oder als basisches Salz oder als Metallhydroxyd von der Baumwolle aufgenommen wird, welche Reaktionen zwischen der Baumwolle (Cellulose) und den gelösten Metallsalzen eventuell stattfinden, kurz welche Ursache die Metallaufnahme von seiten der Baumwollcellulose veranlaßt, ist bis jetzt noch wenig aufgeklärt.

Die folgenden Versuche liefern einen Beitrag zur Lösung dieser Frage. Vorher sei jedoch ein kurzer Überblick über die bisher von anderer Seite angestellten Versuche und über die verschiedenen Ansichten, die zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen ausgesprochen wurden, an der Hand der Literatur dieses Themas gegeben. Eine Zusammenstellung der sehr zerstreuten Literatur scheint bis jetzt noch zu fehlen; sie dürfte daher um so willkommener sein.

1. Literaturzusammenstellung.

Ich führe hier in kurzem Auszuge ältere und neuere Arbeiten an, welche einen Beitrag zu dem Verhalten der Baumwolle zu verdünnten Metallsalzlösungen geliefert haben. Ein Teil dieser Arbeiten war mir im Original nicht zugänglich. Ich verweise dann auf die betreffende Schrift, in welcher ich die Angabe gefunden habe.

Nach einer Angabe von Bolley haben Thenard und Roard einige Versuche angestellt über das Anziehungsvermögen der Faser gegen solche Salze, die in der Färberei als Beizmittel dienen. (Bolley, Dinglers polytechn. Journal **153,** 436).

1842. F. J. Runge[1]) hat eingehend über Baumwolle gearbeitet. Es sei erwähnt, daß er die Wirkungsweise der Baumwolle in chemischer Beziehung als die einer Säure betrachtet. Er sagt z. B.: Aus Eisensulfatlösung setzt Baumwolle Schwefelsäure in Freiheit und es entsteht baumwollsaures Eisenoxyd.

1843. Walter Crum[2]) hält die Oberflächenanziehung der Baumwolle für sehr wichtig. Wenn reine Baumwolle imstande ist, einen gelösten Körper zu zersetzen (bei reduziertem Indigo in Kalk, Bleioxydkalk, bei den verschiedenen Zinnsalzen usw.), so ist die Flächenanziehung die Ursache hierfür. Er vergleicht diese Wirkung mit der Wirkung der Kohle und anderer poröser Körper. „Bekanntlich können poröse Körper gewisse Substanzen anziehen und sogar zersetzen, ohne daß sie sich mit den von ihnen niedergeschlagenen Körpern chemisch verbinden."

Aus Aluminiumacetatlösung nimmt Baumwolle keine Tonerde auf. Man muß die Baumwolle mit der Lösung dieses

[1]) P. Zacharias, Die Theorie der Färbevorgänge, 1908, S. 25.
[2]) Dinglers polyt. Journ. **115,** 145 (1843).

Salzes tränken und trocknen, „nur dann adhäriert die Tonerde der Faser; sie verliert nämlich die Eigenschaft, weggewaschen zu werden, nur in dem Verhältnis, als die Essigsäure durch die Verdunstung entweicht". Aluminiumacetatlösung zersetzt sich beim Eintrocknen in gleicher Weise, ob Baumwolle zugegen ist oder nicht.

J. Persoz hat dagegen „Aluminiumacetat auf Glasplatten, Glimmerplatten usw. austrocknen lassen und bemerkt, daß bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig Tonerde fixiert wird, während Baumwolle mehr Tonerde aufnimmt. Man muß daraus schließen, daß die Baumwollfaser einen merklichen Einfluß auf die Zersetzung der Beize ausübt".[1]) W. Crum schreibt jedoch diesen Unterschied der größeren Ausbreitung des Salzes auf der Baumwolle zu.

1853. Chevreul[2]) „hat Absorptionsversuche mit Baumwolle und verschiedenen Säuren und Basen angestellt. Er verfuhr dabei folgendermaßen: Zunächst analysierte er die Lösung, brachte dann das Gewebe hinein, bis ein chemisches Gleichgewicht eingetreten war, und analysierte dann die Lösung nochmals. Die Differenz ergab, wieviel von der Lösung durch die Affinität verbraucht war.

Unter 1 + in nachfolgender Tabelle versteht er Reagentien, die ohne Veränderung absorbiert wurden, unter 2 jene, die mehr Wasser als gelösten Körper, unter 3 jene, die mehr gelösten Körper als Wasser abgegeben haben. Die Zahlen bedeuten die Quantität, welche von 100 g Fasermaterial festgehalten wurde.

Diese Versuche beweisen, ebenso wie die vorhergehenden, mit verschiedenen Erden[3]) die Kapillaraffinität. Diese Zahlen gelten nur für eine bestimmte Temperatur und Konzentration der Lösung. Beim Waschen werden mehrere Substanzen mehr oder weniger schnell entfernt, andere werden sehr fest zurückgehalten. Oft werden Substanzen absorbiert, die gar keine Verwandtschaft haben, so wird z. B. Quecksilberchlorid sehr hartnäckig von Baumwolle zurückgehalten. Wenn nach an-

[1]) P. Zacharias, Die Theorie der Färbevorgänge, 1908, S. 29.

[2]) Ebenda, S. 20.

[3]) Siehe hierzu P. Zacharias, a. a. O., S. 20.

haltendem Waschen mit Wasser das Waschwasser absolut keine Reaktion mehr gibt, wird die mit Sublimat behandelte Baumwolle noch immer durch Schwefelwasserstoff gefärbt. Baumwolle absorbiert mehr Wasser als Alaun aus der Lösung, hält aber den absorbierten Alaun fest und wird nach dem Waschen von Cochenille und Krapp in der Kälte deutlich gefärbt".

Baumwolle (100 g) absorbiert:

	1.	2.	3.
HCl		0,87	
H_2SO_4		0,84	
Kalkwasser			0,595
Barytwasser			5,0
NaCl		0,5	
$HgCl_2$	+		
Alaun		2,5	
$Ba(NO_3)_2$		0,11 (?)	
$Pb(NO_3)_2$		1,00	
$K_4Fe(CN)_6$		0,24 (?)	

1858. Verdeil[1]) findet, daß Wolle und Seide einen Teil der Beizlösung direkt zu fixieren vermögen. Baumwolle nimmt unter gleichen Umständen keine Beize an.

1859. P. A. Bolley[2]). Er hat wie seine Vorgänger Versuche angestellt über das Verhalten von Faserstoffen zu Metallsalzlösungen (Beizen), um über das Wesen des Färbeprozesses Aufklärung zu schaffen. In seiner Arbeitsmethode schließt er sich Chevreul an, dessen Versuche er gewissermaßen fortsetzt. Die Versuchsanordnung ist folgende: In eine verdünnte Lösung, deren Gehalt und Menge an gelöstem Stoffe genau bekannt war, wurde bei 100° getrocknete und gewogene Baumwolle eingetragen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur darin belassen. Hierauf wurde die Faser herausgenommen und in einem aliquoten Teil der Lösung der Gehalt bestimmt. Aus der Differenz wurde festgestellt, wieviel an gelösten Stoffen

[1]) Siehe P. Zacharias, loc. cit. S. 36.

[2]) Dinglers polytechn. Journ. **153**, 362, 431 (1859).

die Baumwolle aufgenommen hatte. Er prüfte in dieser Weise verdünnte Lösungen von Schwefelsäure, Indigoblau Schwefelsäure, Blutlaugensalz, Weinstein, Bleizucker, Alaun, schwefelsaures Eisenoxyd. Er findet im Gegensatz zu Thénard, Roard und Chevreul, daß Baumwolle ohne Einfluß auf verdünnte Schwefelsäure sei. Jene fanden, daß Baumwolle Wasser aus der Lösung anziehe und die Säure etwas stärker zurücklasse. Gegen Indigo in schwefelsaurer Lösung besitzt Baumwolle ein sehr geringes Anziehungsvermögen.

Die Lösung von Blutlaugensalz wird nicht verändert.

Baumwolle absorbiert nur wenig von den Bestandteilen des Weinsteins, und zwar mehr Weinsäure als Kali.

Aus Bleizuckerlösung wird nichts aufgenommen, aus Alaunlösung nur sehr wenig, mehr Alaunerde als Schwefelsäure.

Baumwolle nimmt demnach nur sehr wenig oder nichts unter den angewandten Bedingungen auf.

Nach seinen zahlreichen und genauen Versuchen bespricht er die verschiedenen Färbetheorien. Er kommt auf die schon von Persoz hervorgehobene Analogie zu sprechen, welche zwischen den Faserstoffen einerseits und Kohle und anderen fein verteilten Körpern andererseits in ihrem Verhalten zu Farbstofflösungen und gelösten Salzen besteht.

Er sagt: „Wir vermögen demnach, wenn wir die Kraft der Fasern und Kohle, sei es Salzlösungen, sei es Pigmentlösungen in ihrem Gehalt zu schwächen, betrachten, zwischen diesen Substanzen nur einen Unterschied zu erkennen, der sich auf den Grad der Wirkung, nicht aber auf die Natur der Kraft bezieht". „Das Verhalten der Fasern, sei es gegen Salzlösungen (Beizen), sei es gegen gelöste Pigmente, oder gegen beide bei gleichzeitigem oder successivem Zusammenbringen mit denselben, gehört in dieselbe Klasse von Erscheinungen, die wir beim Zusammenbringen solcher Lösungen mit fein verteilten mineralischen und organischen Stoffen, z. B. Kohle beobachten."

1859. O. L. Erdmann und Mittenzwey veröffentlichten eine Arbeit „Über die Wirkungsweise der Beizmittel, namentlich des Alauns, beim Färben der Baumwolle."[1]) (Preisfrage der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig.)

[1]) J. pr. Chem. **76,** 385 (1859).

Die Verfasser fanden, daß „strukturlose“ Cellulose aus Alaunlösung nichts aufnimmt. Diese strukturlose Cellulose wurde durch Auflösen von Filtrierpapier oder Baumwolle in Schweizers Reagens (Kupferoxyd-Ammoniak) und Wiederausfällen der Cellulose durch Verdünnen mit Wasser hergestellt. Hierauf untersuchten sie das Verhalten gereinigter Baumwolle gegen Alaunlösung und Eisensulfatlösung. Die Versuchsanordnung ist folgende: 6 g genau abgewogene lufttrockene Baumwolle wird

1., einen Tag lang in gesättigter Alaunlösung bei 40—50° digeriert.
2. mit 10%iger Alaunlösung 2 Stunden lang gekocht.
3., mit $1^1/_2$%iger Alaunlösung 1 Tag lang bei mäßiger Wärme digeriert.

Sie fanden, daß nur unbestimmbare Spuren aufgenommen wurden.

Dagegen wurde aus Eisensulfatlösung (7,5%ig)) eine geringe Menge Eisen aufgenommen, und zwar sowohl von „strukturloser“ Cellulose wie von organisierter. Daß eine Aufnahme an Eisen stattgefunden hatte, zeigte schon die schwach gelblichbraune Farbe, welche die Baumwolle auch nach dem Auswaschen behielt. Über die Menge an fixiertem Eisenoxyd bemerkt Erdmann:

„In 4,07 g Baumwolle wurde das Eisenoxyd bestimmt, es wog 0,014 g = 0,34% Eisenoxyd. Schwefelsäure war nicht so viel vorhanden, daß sie sich hätte quantitativ bestimmen lassen.“

Über die Ursache der Aufnahme dieser geringen Mengen Eisenoxyd schreibt er:

„Die Baumwolle hatte also in diesem Versuche Eisenoxyd aus der Lösung aufgenommen. Man kann dies nicht der Zersetzlichkeit der Eisenbeize in der Wärme allein zuschreiben, denn ein Gegenversuch mit einer gleichkonzentrierten Lösung desselben Eisensalzes schied bei tagelangem Erwärmen keine Spur von basischem Salze ab. Die Tatsache der Befestigung des Eisenoxyds auf der Faser möchte wohl ausschließlich in der Flächenanziehung der Faser zu suchen sein, etwa in der Art wie aus neutralen Salzen von Eisenoxyd, Tonerde und sogar noch stärkeren Basen durch tierische Kohle, Basis oder

basische Salze in deren Poren niedergeschlagen werden. Für diese Ansicht der Sache ist der folgende Versuch entscheidend."

Er digeriert reinen schwefelsauren Baryt mit der Eisenlösung, welche als Beize diente, und wäscht mit Wasser aus. Das Eisen läßt sich auf diese Weise nicht vollkommen entfernen, der Baryt bleibt schwach gelblich braun gefärbt. Erst warme konzentrierte Salzsäure bringt Eisen neben Spuren von Schwefelsäure in Lösung. Oder man erzeugt in Eisensulfatlösung mit relativ wenig Chlorbaryum einen Niederschlag. Dieser fällt dann durch Eisenoxyd gelblichbraun gefärbt nieder. „Man sieht, daß die Adhäsionswirkungen, vermöge deren z. B. der schwefelsaure Baryt den salpetersauren Baryt so hartnäckig festhält, selbst die Aufhebung schwacher chemischer Verwandtschaften veranlassen können.

Jedenfalls scheint die Befestigung des Eisenoxyds auf schwefelsaurem Baryt die Annahme der Bildung „baumwollsaurer Salze" (Runge) beim Beizen der Baumwollenzeuge unnötig zu machen."

1886. Schellens[1]) entnehme ich folgende Stellen: „Die Fähigkeit des Filtrierpapiers, Bleisalz auf sich zu binden hat in einer Mitteilung über Lead salts, absorption and retention by filter paper[2]) Erwähnung gefunden. Es wird hervorgehoben, daß es nicht möglich ist, das aufgenommene Salz durch Auswaschen wieder von der Papierfaser zu trennen."

Weiterhin: „Eine wichtige praktische Anwendung hat die Aufnahmefähigheit der Baumwolle für Bleisalze durch Frerichs[3]) (1902) gefunden, der auf dieselbe den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Bleies in Wasser gegründet hat. Sie beruht darauf, daß Baumwolle die Fähigkeit hat, aus sehr verdünnten Bleisalzlösungen das Metall quantitativ auf sich zu konzentrieren, sodaß selbst in Lösungen, die so geringe Mengen enthalten, daß keine Fällung oder Färbung eintritt, ohne Eindampfen mit Schwefelwasserstoff der Metallgehalt quantitativ ermittelt werden kann" ....

[1]) Schellens, Über das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalzlösungen. Inaug.-Diss., Straßburg 1905, S. 48.

[2]) Pharmaceutical Journal 1022—23 (1886).

[3]) Apoth.-Ztg. 884 (1902).

1888. E. Knecht[1]): „Über die Absorption gewisser Reagentien durch die Gespinnstfaser."

Er sagt in seiner Einleitung, „daß die Gespinnstfasern, insbesondere diejenigen animalischen Ursprungs, gewisse Säuren, Basen und Salze aus verdünnten wässerigen Lösungen absorbieren, ist nicht nur dem Praktiker, sondern auch dem Chemiker längst bekannt. Dennoch aber ist das Maß, in welchem diese Absorption stattfindet, bisher noch nicht mit Genauigkeit bestimmt worden. Es ist meines Wissens in keiner Richtung versucht worden, die Erscheinung auf chemischer Grundlage zu erklären." — Er bespricht die Versuche von Chevreul, Bolley, Mills und Takamine.[2])

Die angewandte Baumwolle war gekochtes und gebleichtes Baumwollgarn, die Versuchsanordnung jedesmal die gleiche. Er kocht 5 g Baumwolle in 500 ccm Lösung 1 Stunde lang. Er findet, „daß Baumwolle eine geringe Menge Schwefelsäure fixierte. Zu den Ätzalkalien scheint sie keine Affinität zu besitzen."

„Mit 9% Chlorcalium gekochte Baumwolle adsorbierte durchaus nichts davon. Daher scheint die Baumwolle für neutrale Salze dieser Art absolut keinerlei Anziehung auszuüben."

1893. Leo Vignon[3]) hat das Verhalten von Baumwolle zu verdünnten Quecksilberchloridlösungen untersucht. Als Beispiel von seinen Versuchen sei angeführt:

10 g gebleichte Baumwolle nehmen aus 200 ccm einer 1‰-Quecksilberchloridlösung bei 15° auf:

nach 6stündiger Behandlung: 0,005 g HCl,

dieser Menge entspräche eine Aufnahme von 0,020 g $HgCl_2$;

nach 6stündiger Behandlung: 0,020 g Hg,

dieser Menge entspräche eine Aufnahme von 0,034 g $HgCl_2$;

---

[1]) Chemikerztg. **12**, 1171 (1888).

[2]) Mills und Jokichi Takamine haben sehr genaue Versuche über die Absorption der Baumwolle usw. gegenüber verdünnten Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Natronlauge angestellt. (Journ. Chem. Soc. **43** (1883).

[3]) Compt. rend. **116**, 518, 584, 645 (1893).

nach 48stündiger Behandlung: 0,005 g HCl,
dieser Menge entspräche eine Aufnahme von 0,020 g $HgCl_2$;
nach 48stündiger Behandlung: 0,045 g Hg,
dieser Menge entspräche eine Aufnahme von 0,061 g $HgCl_2$.

Er findet, daß gebleichte Baumwolle mehr Quecksilberoxyd als Salzsäure aufnimmt. Das Verhältnis von Quecksilberoxyd zu Salzsäure kann 3 : 1 übersteigen. Durch Auswaschen mit Wasser wird nur ein Teil des Quecksilbers als $HgCl_2$, ferner Salzsäure entfernt. Auf der Baumwolle bleiben HgO und Hg_2Cl_2 zurück. (HgO läßt sich mit 10%iger Salzsäure, $HgCl_2$ mit 10%iger Kochsalzlösung von der Faser entfernen.)

Schon früher hat er durch thermochemische Untersuchungen[1]) nachgewiesen, daß die Baumwolle die Eigenschaften einer schwachen Säure zeigt. Die gebleichte Baumwolle entwickelt mehr Wärme mit Alkalien wie die ungebleichte Baumwolle. Der Grund dafür dürfte in der Bildung von Oxycellulose beim Bleichen liegen. „Le coton doit être considéré au point de vue chimique, comme un acide faible, dont la fonction chimique augmente d'intensité avec la proportion d'oxycellulose qu'il renferme."

Die Baumwolle scheint auf Quecksilberchlorid wie eine Säure zu wirken und dieses Salz nach der Gleichung

$$HgCl_2 + H_2O = HgO + 2\,HCl$$

zu zersetzen. Die Baumwolle verbindet sich hierbei mit Quecksilberoxyd. Salzsäure wird nicht gebunden.

HgCl bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung

$$HgCl_2 + HgO = Hg_2Cl_2 + O.$$

Der Sauerstoff wird von der Cellulose absorbiert. Sie geht hierbei in Oxycellulose über. Durch eine Erhöhung der Temperatur wird dieser Vorgang beschleunigt.

1894. Schellens[2]) zitiert folgende Stelle aus Decomposition of liquids by cellulose[3]): „C. Beadle referring to Gores recent work on the decomposition of liquids by powdered silica, suggests that the properties ascribed to silica are probably, shared, under

[1]) Compt. rend. **110,** 286, 909 (1890).
[2]) loc. cit. S. 11.
[3]) Proc. Am. Pharm. Assoc. 1200 (1894).

some conditions by colloids in general, and he states considerations which seem to indicate that cellulose also exhibits well the phenomena of solid solution. If cotton wool be placed in a solution of a metallic salt, it abstracts a certain amount of the latter, the exact proportion depending upon similar conditions to those obtaining in the case of silica. . . . In the case of ferric salt p. e. dissociation probably takes place, and the insoluble base is retained by the cellulose, though the acid is dissolved out. On dilution with water some of the salt dissolved by the cellulose redissolves in the liquid, but not always the fall amount."

Das Verhalten der Cellulose zu Metallsalzlösungen wird hier mit dem gleichartigen Verhalten der Kieselsäure verglichen. Als Grund für die Aufnahme von Metall wird die Bildung einer festen Lösung für wahrscheinlich erklärt.

1901. Friedrich Goppelsroeder[1]) hat Versuche, welche Schönbein schon anfangs der sechziger Jahre anstellte, fortgesetzt. Schönbein hing Streifen von Filtrierpapier in verdünnte wässrige Lösungen von Alkalien, Säuren und Salzen und einigen Farbstoffen und beobachtete, daß mit wenig Ausnahmen das Wasser im Filtrierpapier rascher emporstieg als die gelösten Stoffe. Er nannte diese Erscheinung eine „durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachte Trennungswirkung."

Goppelsroeder hat nun mit den verschiedensten Salzen, Säuren, Basen, Farbstoffen mit verschiedenen Kappillarmedien (wie Filtrierpapier, Leinenzeug, Baumwollzeug, Woll-, Seidenzeug, Pergamentpapier) Versuche angestellt, welche beweisen, daß bei diesen Trennungen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel keinerlei chemische Spaltung des gelösten Stoffes in Säure und Base in Frage kommt. Er schreibt[2]): „Hinsichtlich der anorganischen normalen Salze, wie Kaliumnitrat. Natriumsulfat, Baryumnitrat, Chlorbaryum, Chlornatrium, Chlorlithium, Kaliummonochromat usw. geht aus meinen zahlreichen, bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Kapillarmedien angestellten Versuchen hervor, daß eine Zerlegung derselben

[1]) Kapillaranalyse. (Beruhend auf Kapillaritäts- und Adsorptionserscheinungen.) 1901.

[2]) loc. cit. S. 114.

in Säure und Base nicht stattfindet.“ Auf diesen wichtigen Nachweis sei hier besonders aufmerksam gemacht.

1902. Mansier[1]) veröffentlichte eine Abhandlung über „Le papier à filtrer, cause d'erreurs en chimie analytique“.

Filtrierpapier färbt sich selbst in sehr verdünnter Methylenblaulösung (unauswaschbar) an. Aber nicht bloß Farbstoffe vermag Filtrierpapier zurückzuhalten. Er hat oft festgestellt, daß der Titer von verdünnten Lösungen von Natronlauge durch Filtrieren sinkt. „Du reste, pourquoi supposer que les matières colorantes seules seraient à même de participer à cette affinité capillaire.“ Er filtriert $^1/_{10}$ normale Natronlauge (Kalilauge usw.) und stellt fest, daß der Titer dieser Lösung nach der Filtration unter den betreffenden Verhältnissen um $^1/_{20}$ gesunken ist. Noch verdünntere Lösungen, z. B. $^1/_{100}$ normal Natronlauge zeigen nach dem Filtrieren nur mehr die Hälfte ihres ursprünglichen Titers.

„La cause de ce changement de titre peut être expliquée par la fonction acide, que quelques auteurs attribuent à la cellulose.“

Wie Filtrierpapier verhält sich auch die Baumwolle. Gewisse Salze sind ohne Einwirkung auf Papier, so Kochsalz. Andere werden teilweise fixiert. So verliert eine Chlorcalciumlösung (2 : 1000) kein Chlor, aber Calcium wird im Verhältnis von 1 : 5 aufgenommen.

Eine 1%ige $HgCl_2$-lösung büßt sowohl an Hg wie an Cl ein und zwar sinkt der Gehalt an Hg um $^1/_4$, der Gehalt an Cl dagegen nur um $^1/_{20}$.

Leider scheint Mansier keine Versuche darüber angestellt zu haben, ob diese Metallsalze nicht durch Auswaschen wieder von der Baumwolle entfernt werden.

1905. W. Schellens: „Über das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalzlösungen.“ Inaugural-Dissertation, Straßburg 1905.

Er verwendet neben anderen Faserstoffen Baumwolle in Form von chemisch reiner Verbandwatte und Filtrierpapier. Er untersucht wie viel Metall aus Lösungen verschiedener Eisen-

[1]) Journ. de Pharm. et de Chimie **60**, 116 (1902).

und Quecksilbersalze, ferner von Bleinitrat aufgenommen wird. Um festzustellen, inwieweit für die Menge der fixierten Base die physikalische Struktur der Faser in Frage kommt, löste er Watte in Schweizers Reagens, fällte die Cellulose mit Salzsäure und wusch sorgfältig aus. Er findet, daß diese strukturlose Cellulose aus wässriger und alkoholischer Eisenchloridlösung sowie aus Eisenacetatlösung genau gleichgroße Mengen an Eisen fixiert wie die ursprüngliche Watte, „und es scheint daher, für diese Fälle wenigstens, der Schluß berechtigt, daß nur die chemische Beschaffenheit der Faser für das Fixierungsvermögen bestimmend ist."

Die Versuchsanordnung ist folgende: 1 g Faser bleibt mit 50 ccm der Lösung mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur in Berührung. Hierauf wird die Faser vollkommen ausgewaschen und ihr Gehalt an Metall bestimmt.

	Aufgenommene Metallmengen	
	Watte	Filtrierpapier
1. Aus wässriger $FeCl_3$-lösung mit einem Gehalt von 1 % Fe	0,112 % Fe	0,229 % Fe
2. „ wässriger $FeCl_3$-lösung mit 0,1 % Fe	0,112 % „	0,123 % „
3. „ alkohol. $FeCl_3$-lösung mit 1 % Fe	0,22 % „	0,56 % „
4. „ „ „ „ 0,1 % Fe	0,22 % „	0,28 % „
5. „ Eisenacetatlösung mit 1 % Fe Gehalt	0,39 % „	0,41 % „
6. „ Quecksilberchloridlösung mit 1 % Hg-Gehalt	0,2 % Hg	0,2 % Hg

Die Angaben über die Mengen an fixiertem Metall sind in Prozent bezogen auf das Gewicht der Faser gemacht. Bei seinen weiteren Versuchen stellt er auch die infolge Adsorption aufgenommene Menge an Metall fest, und zwar durch Titration der Lösung vor und nach der Einwirkung der Faser. Es wird nämlich nur ein kleiner Teil des aufgenommenen Metalls von der Faser unauswaschbar fixiert, der größere Teil wird nur mechanisch adsorbiert und kann durch Auswaschen von der

Faser wieder entfernt werden. Mansier u. a. bestimmten bei ihren Versuchen nur die aus beiden Ursachen, Adsorptions- und Fixierungsvermögen der Faser, aufgenommene Metallmenge. Die Ursache der Fixierung der Metalle scheint chemischer Natur zu sein. Das Metallsalz wird zerlegt. Es wird nur die Base fixiert, während die Säure in der Lösung zurückbleibt. Die Adsorption dagegen scheint durch Kapillaritätswirkungen verursacht zu werden.

	Adsorbierte Metallmengen		Fixierte Metallmengen	
	Watte	Papier	Watte	Papier
Aus Quecksilbercyanidlösung mit 1 % Hg-Gehalt	1,25 % Hg	1,25 % Hg	Spuren?	Spuren?
Aus Quecksilberacetatlösung mit 1 % Hg-Gehalt	9,0 % Hg	7,0 % Hg	1,5 %	1,5 %
Aus Bleinitratlösung mit 1 % Pb-Gehalt	3,1 % Pb	2,2 % Pb	Spuren[1])	Spuren[1])

1906. Versuche von Evans[2]) über die Adsorption von Salzsäure, Natrium-, Kalium- und Baryumchlorid und Kupfersulfat durch Filtrierpapier berichtet H. Freundlich[3]).

Er bemerkt hierzu: „Evans Zahlenwerte sind in diesem kritischen Gebiet vielleicht nicht sehr zuverlässig, da die sehr kleine adsorbierte Menge (sie beträgt selten mehr als 1 %) durch Titration der Lösung vorher und nachher bestimmt wird, also als Differenz zweier großer Mengen. Es wäre aber wichtig, zu prüfen, ob sie reell sind und ob es sich dann um eine charakteristische Adsorption starker Elektrolyte oder um sekundäre Vorgänge bei dem betreffenden Adsorbens handelt."

1908. A. Herzog: „Über das Verhalten von Baumwolle, Flachs und Chinagras gegen Kupfersalze".[4])

Er sagt in seiner Einleitung: „In der botanischen und zoologischen Histologie wird von der Adsorption gewisser Metallsalze durch pflanzliche und tierische Zellen zur Ver-

[1]) Mit Schwefelwasserstoff: schwache Bräunung.

[2]) Am. Journ. of Phys. Chem. **10**, 290 (1906).

[3]) H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, S. 167.

[4]) Ztschr. für die gesamte Textilindustrie **XI**, 437 (1908).

anschaulichung bestimmter Strukturen . . . reichlich Gebrauch gemacht. In neuerer Zeit haben H. Molisch[1]), A. Mayer[2]), O. Richter[3]), C. Correns[4]), von Tompa[5]) und insbesondere H. Devaux[6]) auf die interessante Tatsache aufmerksam gemacht, daß die vegetabilischen Zellmembranen nur unter gewissen Umständen geeignet sind, Metallsalze, wie die des Eisens, Chroms, Bleies usf. aufzuspeichern. Der letztgenannte Autor wies im besonderen nach, daß Cellulose erst nach Vorbehandlung mit Laugen die Fähigkeit erhält, minimalste Spuren von Eisen aufzuspeichern, stark verholzte Cellulose erst nach Einwirkung von Eau de Javelle usw., während andrerseits Pektinstoffe von Haus aus imstande sind, Eisen- und andere Metallsalze in hervorragendem Maße zu absorbieren."

Da also Pektinstoffe in erheblicher Menge Metallsalze zu absorbieren vermögen, so untersucht er das Verhalten der an Pektinstoffen armen Baumwolle gegenüber der an Pektinstoffen reichen Flachsfaser. Er findet, daß die beiden Faserarten sich tatsächlich Kupfersulfatlösungen gegenüber verschieden verhalten und auf diese Weise unterscheiden lassen. Flachs absorbierte erheblich mehr Kupfer als Baumwolle.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Gebleichte und gewogene Gewebestücke von annähernd gleicher Garndicke wurden in Kupferlösungen von verschiedenen Konzentrationsgraden durch 30 Minuten eingelegt und sodann durch 15 Minuten in stark fließendem Leitungswasser gewässert. Die Temperatur betrug stets 17° C.

---

[1]) H. Molisch, Die Pflanze in ihrer Beziehung zum Eisen, Jena 1892; H. Molisch, Nachweis von maskiertem Eisen, Ber. d. Deutsch. Botan. Gesellsch., Bd. XI.

[2]) A. Mayer, Referat über H. Molisch, Die Pflanze usw., Fl. Erg. Bd. 1892.

[3]) O. Richter, Die Fortschritte der botanischen Mikrochemie. Sammelreferat in der Zeitschr. für wissenschaftl. Mikroskopie, Bd. XXII.

[4]) C. Correns, Über die vegetabilische Zellmembran, Pringsh. Jahrb., Bd. XXVI.

[5]) von Tompa, Zwei botanische Tinktionsmethoden, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie, Bd. XX.

[6]) H. Devaux, Réact. col. d. subst. pect. etc., Linn. Bordeaux 1901; H. Devaux, Pectose des par. cell. etc., Nat. d. l. lamelle moy. ibid. 1903.

Zur Bestimmung des aufgenommenen Kupfers wurden die Gewebe verascht und in der Asche das Kupfer bestimmt. Er fand für Baumwolle:

100000 Teile Fasertrockensubstanz absorbieren nach Vorbehandlung mit

0,1	1	5	10	20 % iger Kupfersulfatlösung
39,3	54,9	58,6	71,4	77,2 Teile Kupfer (Cu).

Es folgt hieraus, daß das Absorptionsvermögen von der Konzentration der Kupferlösung abhängig ist. Jedoch wird aus verdünnten Lösungen relativ mehr Kupfersalz aufgenommen wie aus konzentrierten. So wird aus 20 % iger Kupfersulfatlösung nur ungefähr das doppelte an Kupfer absorbiert wie aus 0,1 % iger. Selbst aus außerordentlich verdünnten Lösungen werden deutlich nachweisbare Mengen Kupfer absorbiert. — Weiterhin findet er, daß durch anhaltendes Spülen in Wasser die Menge des absorbierten Kupfers herabgemindert wird. Nach 24stündigem Wässern enthielt Baumwolle nur mehr Spuren von Kupfer.

Die Adsorption erfolgt in kurzer Zeit. Nach einer Einwirkungszeit von 16 Minuten konnte er keine weitere Aufnahme von Salz nachweisen.

2. Theoretischer Teil.

Wie man sieht, wurde schon wiederholt und zu verschiedenen Zeiten die Tatsache festgestellt, daß Baumwollcellulose imstande ist, aus verdünnten Metallsalzlösungen Metall aufzunehmen. Es sei bemerkt, daß die frühesten Arbeiten, in denen ich Angaben dieser Art gefunden habe, färbetheoretischen Inhaltes sind. Die betreffenden Forscher, die verschiedene Textilfasern auf Lösungen von Metallsalzen einwirken ließen, suchten durch diese Versuche die Frage zu entscheiden, ob die Faser in chemischer Weise mit den Metallsalzen in Reaktion tritt. Von dem Ergebnis ihrer Untersuchungen leiteten sie Schlüsse ab über das chemische beziehungsweise mechanische Verhalten der Faser bei den Prozessen des Beizens und Färbens.

Bei dieser Gelegenheit wurde schon frühzeitig konstatiert, daß reine gebleichte Baumwolle aus Lösungen normaler Metallsalze nur geringe Mengen derselben aufzunehmen vermag. Die Ausführung der Versuche, die zu diesem Resultate führten, erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden. Chevreul und Bolley z. B. ließen die Baumwolle auf eine Metallsalzlösung von bekanntem Titer einwirken und stellten fest, ob die Konzentration der Lösung eine Änderung erfuhr. War die Konzentration verringert worden, so ergab die Differenz die von der Baumwolle aufgenommene Menge an Metallsalz. Erdmann u. a. dagegen wuschen nach der Einwirkung der Metallsalzlösung die Baumwolle sorgfältig aus und bestimmten die Mengen von Metall, welche von der Baumwolle unauswaschbar zurückgehalten wurden. Bolley[1]) hält seine von Chevreul übernommene Methode für die richtigere, indem er

[1]) Dinglers polytechn. Journ. 153 (1859).

sagt, daß durch Auswaschen mit Wasser manche entstandenen Verbindungen bereits wieder zerlegt werden können. Tatsächlich trifft dies auch für Baumwolle zu, wie neuere Arbeiten bewiesen haben. Die Cellulose besitzt für manche Metallsalze ein beträchtliches Aufnahmevermögen. Durch Auswaschen mit Wasser lassen sich diese Salze wieder entfernen eventuell bis auf einen geringen Bruchteil, der unauswaschbar fixiert bleibt. Deshalb unterscheidet Schellens zwischen einem Adsorptionsvermögen und einem Fixierungsvermögen der Cellulose. Wenn auch weder für die „Adsorption" noch für die Fixierung die Ursache der Aufnahme endgültig entschieden ist, so ist die Unterscheidung zwischen diesen beiden Arten der Aufnahme doch berechtigt, da allem Anscheine nach zwei von einander unabhängige Reaktionen sich hierbei abspielen. Denn bei der einen Reaktion wird das Metallsalz als solches aufgenommen und läßt sich durch Auswaschen wieder unverändert entfernen. Die Größe der Aufnahme scheint außer von der Natur des Metallsalzes unter anderem von der Konzentration der Lösung abhängig zu sein.[1]) Doch scheinen noch wenig Versuche hierüber vorzuliegen. Bei der anderen Reaktion zerlegt die Cellulose das Metallsalz, bindet das Metall und setzt die Säure in Freiheit. Die Konzentration der Lösung ist von untergeordneter Bedeutung. Fixiert wird in dieser Weise stets nur eine geringe Menge an Metall.

Die Frage, aus welchen Ursachen überhaupt eine Aufnahme von Metallsalzen bez. Metallen erfolgt, wurde in verschiedener Weise beantwortet. Im allgemeinen bestehen zwei einander entgegengesetzte Erklärungen dieser Erscheinungen:

Nach der einen Erklärung erfolgt die Aufnahme aus rein chemischen Ursachen. Wird das Salz als solches von der Cellulose aufgenommen, so wird eine komplexe Verbindung sich bilden. Durch Auswaschen mit Wasser kann diese Verbindung wieder zersetzt werden. Wird das Metallsalz zersetzt

[1]) Vergl. J. Hübner, Journ. of the Soc. of. Chem. Industry 1903, 707ff; 1904, 404ff. In diesen Arbeiten sind Angaben über das Verhalten von Cellulose zu im allgemeinen konzentrierten Lösungen von Jodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Baryumquecksilberjodid, Zinkchlorid enthalten.

und nur das Metall aufgenommen, so wirkt die Cellulose wie eine Säure und bindet das Metall in chemischer Weise. Sie wirkt hierbei entsprechend der geringen Metallfixierung wie eine schwache Säure. In den weiteren Bereich dieser chemischen Auffassung fällt ferner die Möglichkeit, daß die Metallfixierung erfolgt auch durch die chemische Wirkung solcher Stoffe, die sich auf der Cellulose gleichzeitig befinden, wie Abbauprodukte der Cellulose usw. Denn diese Ansicht stellt im weitesten Sinne nur die Behauptung auf, daß die Aufnahme auf chemische Weise erfolgt, während sie der physikalischen Beschaffenheit der Baumwolle keinerlei Wirkung hierbei zuschreibt. Dieser Anschauung zufolge handelt es sich demnach entweder um die Bildung eines Komplexsalzes oder um eine gewöhnliche chemische Wechselzersetzung.

Nach der zweiten Erklärung erfolgt die Aufnahme von Metall aus rein mechanischen Ursachen. Die chemisch reine Baumwollcellulose selbst beteiligt sich nicht in chemischer Weise an dem Vorgange, sondern der eigenartige physikalische Zustand, in welchem die Baumwolle sich befindet, ihre außerordentlich entwickelte Oberfläche ist es, welche die betreffenden Wirkungen auszuüben vermag. Ihr kolloider Zustand befähigt sie die Metallsalze entweder als solche oder auch nur den einen basischen Teil derselben zu adsorbieren. Denn auch chemische Zersetzungen vermögen jene mechanischen Kräfte zu bewirken. Gerade in dieser Fähigkeit liegt die hervorragende Bedeutung von Erscheinungen dieser Art. Denn sie stellen einen Übergang von mechanischen zu chemischen Vorgängen dar.[1]) Man wendet deshalb der Adsorption und ihren Gesetzen besonders in neuester Zeit lebhaftes Interesse zu. Die Fähigkeit zu absorbieren scheinen die Stoffe besonders dann zu besitzen, wenn sie als Kolloide auftreten. Cellulose ist ein Kolloid.

Diese mechanische Erklärung wendet sich gegen die chemische Erklärung nur insofern, als nach ihr die Adsorptionserscheinungen der chemisch reinen Cellulose gegenüber verdünnten Metallsalzlösungen auf der Wirkung mechanischer

[1]) W. Ostwald, Allgem. Chemie I., 1097 (1903).

Kräfte beruhen. Dagegen können Verunreinigungen usw. auf der Cellulose selbstverständlich Nebenreaktionen chemischer Art veranlassen. Die reine Cellulose jedoch verhält sich chemisch neutral, wirkt jedoch durch ihren physikalischen Zustand. „Die Metalle usw. werden dieser Erklärung zufolge an der Oberfläche der Cellulose infolge Oberflächenwirkungen adsorbiert.

Eine Untersuchung des Verhaltens chemisch reiner Cellulose zu verdünnten Metallsalzlösungen wäre für jeden Fall unter Vermeidung von Nebenreaktionen der geeignetste Weg, der zur Klarstellung der Ursachen führen würde, die eine Metallaufnahme der Cellulose bewirken. Leider besitzen wir bis jetzt chemisch reine Cellulose noch nicht. Sogenannte chemisch reine Verbandwatte ist nicht rein, sondern ihrer Herstellung zufolge mehr oder weniger stark überbleicht. Das bekannte Filtrierpapier von Schleicher und Schüll, das zu quantitativen Zwecken Verwendung findet, ist zwar weitgehend von Mineralsubstanzen befreite Cellulose, enthält jedoch gleichfalls Abbauprodukte der Cellulose, abgesehen davon, daß es nicht nur aus Baumwollcellulose besteht, sondern auch Leinencellulose seiner Herstellung zufolge enthalten kann.

Es liegt der Gedanke nahe, die Cellulose durch Auflösen in Kupferoxydammoniak und Wiederausfällen zu reinigen. Dagegen läßt sich einwenden, daß die Auflösung in diesem Reagens kein physikalischer, sondern ein chemischer Vorgang ist.[1])

Nach Prudhomme[2]) wirkt Kupferoxydammoniak oxydierend auf Cellulose ein. Ein einfaches Lösungsmittel für Cellulose besitzen wir nicht.

Ich habe zu meinen Versuchen ein gutes Makogarn (ägyptische Baumwolle) gewählt. Die Beschaffung und Vorbehandlung des Garnes übernahm in entgegenkommender Weise Herr Direktor Dr. H. Lange in Krefeld. Es sei mir gestattet Herrn Direktor Dr. H. Lange auch an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen besten Dank auszusprechen.

---

[1]) G. Bumcke und R. Wolffenstein, Berl. Ber. **33**, 2494 (1899).
[2]) Chem.-Ztg. Repert. [1891] S. 184.

Eine größere Menge Makogarn wurde in der Färberei- und Appreturschule in Krefeld auf einmal gereinigt und vorsichtig gebleicht. Ich war daher in der Lage zu meinen Versuchen stets Baumwolle verwenden zu können, welche die gleiche Vorbehandlung erfahren hatte.

Dieses Makogarn nahm aus den Lösungen verschiedener Metallsalze Metall auf. In den Lösungen von Kupfersalzen nahm es durch die Aufnahme von Kupfer eine hellgrünlich blaue Farbe an.

Um einen Einblick in diesen Vorgang zu bekommen, wurde er quantitativ verfolgt.

Die gewogene Baumwolle wurde in verdünnte Kupfersulfatlösungen von verschiedenem Gehalt eingetragen. Es wurde der Kupfer- und Schwefelsäuregehalt der Lösung nach der Einwirkung festgestellt. Ebenso wurde die von der Baumwolle nach sorgfältigem Auswaschen festgehaltene Menge Kupfer und Schwefelsäure bestimmt. Diese Versuche ergaben die wichtige Tatsache, daß eine unveränderte Aufnahme von Kupfersulfat als solchem nicht stattfand. Wie spätere Versuche bestätigten, besaß die Baumwolle für Kupfersulfat kein „Adsorptionsvermögen“ im Schellensschen Sinne, sondern nur ein „Fixierungsvermögen.“ Es wurde nur Kupfer aufgenommen, Schwefelsäure ließ sich nicht oder doch nur in Spuren auf der Faser nachweisen. Der Gehalt der Lösung wurde um den betreffenden Betrag an Kupfer verringert, während er in bezug auf Schwefelsäure sich gleich blieb. Weiterhin war die Größe der Aufnahme unabhängig von der Konzentration der (verdünnten) Lösung. Stets wurden 0,10% (bez. 0,8%)[1]) Kupfer, bezogen auf das Gewicht der lufttrockenen Baumwolle, fixiert. Zu verdünnten Kupferchloridlösungen verhielt sich die Baumwolle analog.

Weiterhin wurde das Verhalten der Baumwolle zu verdünnten Lösungen von Kupferacetat untersucht. Die Baumwolle fixierte in diesem Falle etwas mehr Kupfer (0,13%).[2])

[1]) entsprechend einer Kupferaufnahme von 1,6 bez. 1,2 ccm $\frac{1}{10}$norm. Natriumthiosulfat für 10 g Baumwolle (s. Experiment. Teil.)

[2]) entsprechend einer Kupferaufnahme von 2,0 ccm $\frac{1}{10}$norm. Natriumthiosulfat für 10 g Baumwolle (s. Experiment. Teil).

Die Tatsache, daß mit steigender Konzentration der Kupferacetatlösung mehr Kupfer von der Faser aufgenommen wurde, dürfte auf der leichteren Zersetzlichkeit der stärkeren Lösungen dieses Salzes in der Wärme (50°) beruhen.

Zum Vergleich wurde das Verhalten ungebleichter, gewaschener Baumwolle zu Kupfersulfatlösung untersucht. Diese nahm erheblich mehr Kupfer auf. Die Aufnahme stieg mit der Konzentration der Lösung. Neben Kupfer wurde auch Schwefelsäure fixiert, jedoch mit Bezug auf die aufgenommene Kupfermenge relativ wenig.

Gereinigtes Filtrierpapier von Schleicher und Schüll nahm weniger Kupfer auf wie das Makogarn, während die Kupferaufnahme von Kunstseide (Xanthogenatseide und Paulyseide) ungefähr der gleichen Größenordnung angehört.

Nach diesen Feststellungen versuchte ich die Ursache der Aufnahme selbst zu entdecken. Die Untersuchung der Baumwolle ergab einen geringen Gehalt an Fettsäuren usw., welche ihrerseits imstande waren Kupfer zu binden. Es stellte sich heraus, daß das starke Anfärbevermögen des Makogarnes in verdünnten Kupfersalzlösungen auf diesen Gehalt an Fettsäuren, insbesondere Ölsäure zurückzuführen war.

Ich versuchte nun eine möglichst vollkommene Reinigung des Garnes durchzuführen. Nach der Reinigung wurde in jedem Falle die Kupferaufnahme bestimmt. Es stellte sich heraus, daß die Kupferaufnahme um so mehr sank, je besser das Garn gereinigt wurde. Die Reinigung selbst mußte so vorsichtig wie möglich vorgenommen werden, damit keine chemische Einwirkung auf die (keineswegs so indifferente) Cellulose erfolgte. Die Kupferaufnahme sank infolge dieser Behandlung auf 0,04—0,03 % (bezogen auf das Gewicht der lufttrockenen Baumwolle). Besonders interessant ist die Tatsache, daß das Kupfer mit stark verdünnter Salzsäure von der Baumwolle abgelöst werden kann. Danach[1]) nimmt die gleiche Baumwolle stets wieder dieselbe Kupfermenge auf. Die Temperatur ist ohne Einfluß auf die Kupferaufnahme.

[1]) Salzsäure vermag die Cellulose nicht zu fixieren. Durch Auswaschen mit Wasser läßt sich diese vollkommen entfernen. Siehe auch: Vignon, Bull. soc. chim. III (1906) **35**, S. 1304.

Weitere Untersuchungen der Baumwolle zeigten, daß sie auch nach den bis dahin angewandten Methoden der Reinigung nicht etwa aus chemisch reiner Cellulose bestand, sondern daß noch Abbauprodukte der Cellulose vorhanden waren. Denn ihr Verhalten zu Fehlingscher Lösung (Schwalbesche Kupferzahl) wie zur Silberoxydammoniaklösung offenbarte ein geringes Reduktionsvermögen. Damit war die Anwesenheit einer geringen Menge von Oxycellulosen bezw. Hydrocellulosen erwiesen.

Wie weitere Versuche zeigten, vermag die Gegenwart von Hydrocellulose nicht oder nur in sehr geringem Maße die Kupferaufnahme zu erhöhen.[1]) Um die eventuell noch vorhandenen Oxycellulosen, welche eine Bindung von Kupfer verursachen konnten, zu entfernen, mußte die Behandlung der Cellulose mit Alkalien verstärkt werden. Da stärker konzentrierte Alkalien jedoch auch eine Hydratisierung der Cellulose bewirken können, wurde das Verhalten der Hydratcellulose (mercerisierte Baumwolle) zu Kupfersalzlösung untersucht. Diese, hergestellt durch Einwirkung konzentrierter Natronlauge auf die Baumwolle in der Kälte, fixierte etwas weniger Kupfer als gewöhnliche gereinigte Baumwolle. Auch zeigte sie, genau wie Cellulose, durchaus kein „Adsorptionsvermögen“[2]) gegen Kupfersulfatlösung, wie auch gegen Kupferacetatlösung. Eher kann man von einer sehr geringen negativen Adsorption sprechen. Die Cellulose (Hydratcellulose) schien nur eine geringe Menge Wasser aus der Kupfersulfatlösung zu adsorbieren und die Lösung etwas konzentrierter zurückzulassen.

Infolge Verwendung von 8%iger Natronlauge (in der Wärme) zur Reinigung der Cellulose, sowie längerem Auskochen mit destilliertem Wasser nahm die Baumwolle nur noch eine sehr geringe Menge, ca. 0,01% Kupfer auf.

Als Ursache dieser letzten geringen Kupferaufnahme wurde die Anwesenheit der einen der beiden von G. Witz beschriebenen Oxycellulosen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit nachgewiesen.

---

[1]) Auch nach Erhitzen an der Luft zeigte die Hydrocellulose keine Erhöhung der Kupferaufnahme (s. Experiment. Teil).

[2]) Siehe Schellens, loc. cit.

G. Witz untersuchte die Einwirkung von Chlorkalk (Ozon, Wasserstoffsuperoxyd) auf Cellulose.[1]) Er fand, daß hierbei eine Oxydation der Cellulose stattfindet. Es entstehen zwei von einander verschiedene Substanzen. Die eine nannte er schlechthin Oxycellulose, die andere Celluloglukose. Die „Celluloglukose“ kommt für die letzte Kupferaufnahme der Baumwolle nicht in Betracht, da sie infolge ihrer Löslichkeit in Alkalien bereits entfernt ist. Dagegen kommt jener Oxycellulose eine außerordentliche Unlöslichkeit und Beständigkeit zu. Diese Oxycellulose ist es auch, welche Metalle aus ihren Lösungen aufzunehmen vermag.

G. Witz charakterisiert sie mit folgenden Worten:

„Une oxycellulose proprement dite, insoluble dans tous les vehicules, dans les acides et dans les alcalis; ne réduisant que des traces de tartrate de cuivre alcalin à l'ébullition; ayant nettement les fonctions acides et aldéhydiques; absorbant les bases ou les sels basiques des solutions minérales; enfin, éminemment propre à la teinture avec les diverses matières colorantes artificielles basiques.“[2])

Ihrer Säurenatur entsprechend vermag sie Metallsalze zu zersetzen und das Metall zu binden. Die entstandenen Verbindungen lassen sich durch Einwirkung einer Säure (verdünnte Salzsäure) wieder zerlegen. Deshalb wird sich bei der Wechselwirkung von Oxycellulose und einem Metallsalz ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Metallsalz der Oxycellulose einerseits und der in Freiheit gesetzten Säure andererseits bilden müssen. Dies vorausgesetzt, deuteten folgende Reaktionen auf die Anwesenheit dieser Oxycellulose auf der Baumwolle hin:

1. Die Kupferaufnahme aus Kupfersulfatlösung wurde durch Zusatz von Natriumacetat um eine geringe Menge erhöht.

2. Die gleiche, sorgfältig gereinigte Baumwolle nahm in der Kälte aus verdünnter Kupferacetatlösung einerseits etwas mehr Kupfer auf wie aus verdünnter Kupfersulfatlösung andererseits.

---

[1]) Bull. de la Soc. Industr. de Rouen 1882, S. 416; 1883, S. 170. S. auch A. Nastjukoff, ebenda 1892, S. 493; Berl. Ber. **33**, 2240ff (1900).

[2]) G. Witz, „Recherches sur Certaines Altérations du Coton et Applications à la Teinture.“ Bull. de la. Soc. Industr. de Rouen. 1883, S. 170.

3. Wurde die gleiche (gereinigte) Baumwolle mehrmals in immer neue verdünnte Kupfersulfatlösung eingelegt, so wurde ihre Kupferaufnahme um einen geringen Betrag erhöht.

Eine Anreicherung von Kupfer konnte auch bei Verwendung von verdünnter Kupferacetatlösung festgestellt werden. Die endgültig erreichte Kupferaufnahme war hier etwas größer wie dort.

Fall 1 und 2 finden ihre Erklärung in der Abstumpfung der Schwefelsäure (auf Zusatz von Natriumacetat) bzw. in der geringeren Stärke der Essigsäure. Fall 3 beweist, daß die Baumwolle nach dem einmaligen „Verkupfern" noch ungebundene Oxycellulose enthält. Diese geht in neuer Kupfersalzlösung in das Kupfersalz über und zwar mehr oder weniger vollständig, je nach dem Grad der Stärke der betreffenden Säure, an die das Kupfer gebunden ist.

Die letzte sehr geringe Aufnahme von Kupfer führe ich daher auf einen geringen Gehalt der gereinigten Makobaumwolle an dieser Oxycellulose zurück. Da die Baumwolle mit Chlorkalk gebleicht wurde, so ist die Anwesenheit von Spuren von jener Oxycellulose anzunehmen.

Aus meinen Versuchen muß man schließen, daß die Baumwolle um so weniger Kupfer fixiert, je weniger Verunreinigungen und Abbauprodukte der Cellulose sie besitzt. Ein Versuch mit „Baumwollsatin" bestätigte diese Folgerung.

Die Schwalbesche „Kupferzahl" läßt erkennen, wie stark die betreffende Cellulose angegriffen ist. Als besonders reine Baumwollcellulose bezeichnet Schwalbe nun Baumwollsatin. „Häufig wird Verbandwatte als reinste Form der Baumwollcellulose angesehen. Wie aus ihrem Reduktionswert hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Eine viel reinere Form von Cellulose stellen die sorgfältig gebleichten Gewebe dar, wie sie für die Zwecke der Textilindustrie als Baumwollsatin u. dergl. in den Handel kommen."[1])

Meine Versuche ergaben nun, daß auch die „Kupferaufnahme" solchen Baumwollsatins bereits ohne besondere Reinigung nur sehr gering war (0,02 %).

---

[1]) Berl. Ber. **40**, 4523 (1907).

Meine Versuche, ungebleichte ägyptische Baumwolle möglichst vorsichtig zu reinigen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Sie bestätigten lediglich, daß die Kupferaufnahme um so mehr abnahm, je besser die Cellulose gereinigt wurde. Durch Überbleichen wurde die Kupferaufnahme erhöht.

Aus dem Resultat meiner Versuche schließe ich, daß chemisch reine Baumwollcellulose (ebenso Hydratcellulose) nicht imstande ist, Kupfer aus verdünnter Kupfersulfatlösung zu fixieren, daß sie, mit anderen Worten, keine zersetzende Wirkung auf Kupfersulfat in verdünnter Lösung auszuüben vermag. Es ist zu erwarten, daß sie zu anderen Metallsalzen unter gleichen Bedingungen ein analoges Verhalten zeigt. Ob dies für jeden Fall zutrifft, ist zwar nicht bewiesen. Doch spricht dafür die auffallende Tatsache, daß bei allen von verschiedener Seite gemachten Beobachtungen die fixierte Menge an Metall sehr gering war. Erwägt man nun, daß chemisch reine Baumwollcellulose bis jetzt nicht hergestellt werden konnte, daß somit geringe Verunreinigungen der Baumwolle stets in Rechnung zu ziehen sind, so liegt der Schluß nahe, daß in allen Fällen die Metallfixierung aus verdünnten Lösungen normaler Metallsalze durch Nebenreaktionen veranlaßt wird.

Ferner vermochten weder Baumwolle (Cellulose) noch Hydratcellulose Kupfersulfat und Kupferacetat zu adsorbieren. Ebenso verhält sich die Baumwolle zu Natriumchlorid und anderen Salzen. Für manche Salze jedoch, wie für Quecksilberacetat, Quecksilbercyanid, Jodkalium u. a. besitzt sie ein Aufnahmevermögen. Man wird nicht fehlgehen, wenn man diese Erscheinungen mit den Quellungserscheinungen, wie sie bei kolloiden Stoffen bekannt sind, in Zusammenhang bringt.

3. Experimenteller Teil.

a) Das Verhalten von gebleichtem Makogarn zu verdünnten Kupfersulfatlösungen.

Als Ausgangsmaterial diente ägyptische Baumwolle, sogenanntes Makogarn. Herr Direktor Dr. H. Lange in Krefeld hatte, wie erwähnt, die Liebenswürdigkeit, eine größere Menge von diesem Garn für mich bleichen zu lassen. Nach Angabe von Herrn Direktor Dr. H. Lange war das Garn folgendermaßen behandelt worden:

„Abgekocht mit 20% Kristallsoda 2 Stunden, gespült, gebleicht in Chlorkalklösung 1° Bé 12 Stunden, in Wasser gegeben und abgesäuert mit einem geringen Überschuß an Schwefelsäure, dann gespült und geseift mit Marseillerseife und wieder gut gewaschen."

Dieses Garn war abgeteilt in Strängen zu je 5 g und wurde zunächst ohne weitere Prüfung zu den Untersuchungen angewandt. Folgende Vorsichtsmaßregeln wurden dabei eingehalten:

Da der Wassergehalt der Baumwolle je nach dem Grade der Feuchtigkeit der Luft wechselt, wurde das Garn besonders aufbewahrt. Die Stränge konnten auf diese Weise ohne nennenswerten Fehler in lufttrockenem Zustande gewogen werden, der Gehalt an Wasser hielt sich innerhalb enger Grenzen. Ferner wurden die Baumwollstränge vor dem Abwägen geschlagen, um lose anhaftende Fäserchen möglichst zu entfernen. Diese Fäserchen hätten die Kupfersalzlösung verunreinigt und vor den quantitativen Bestimmungen ein Filtrieren der Lösung notwendig gemacht. Die Menge Fasern, welche durch Schlagen entfernt wurde, war nicht unbedeutend. Die Baumwolle verlor ungefähr 0,4% an Gewicht.

Die Kupfersulfatlösungen wurden in folgender Weise hergestellt: Es wurde eine genau $\frac{1}{10}$ normale Kupfersulfatlösung

bereitet; 24,9740 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ wurden zu 1 Liter gelöst. Von dieser Lösung wurde jedesmal die betreffende Anzahl ccm genau abgemessen und mit destilliertem Wasser auf $^1/_2$ Liter verdünnt. Die angewandte Menge Kupfersulfat war somit genau bekannt.

In diese verdünnte Kupfersulfatlösung wurde dann die lufttrocken gewogene Baumwolle eingelegt. Zu jedem Versuch wurde stets frische Baumwolle, die noch zu keinem Versuch gedient hatte, angewandt. Die Lösung wurde erhitzt und 1 Stunde lang gelinde gekocht, dann erkalten gelassen. Es sei bemerkt, daß dieses Kochen anfänglich in Emaillebechern vorgenommen wurde. Hierbei bildete sich jedoch an der Wand der Becher ein grünlicher Kochrand, welcher Kupfer enthielt. Auf diese Weise wurde Kupfer der Lösung entzogen. Um dies zu vermeiden wurden die Versuche in Bechern aus Porzellan fortgesetzt. Der Verlust an Kupfer war bei Verwendung dieser Porzellanbecher, wie experimentell festgestellt wurde, so gering, daß er vernachlässigt werden konnte.

Zur Bestimmung des Kupfer- und Schwefelsäuregehaltes der Lösung nach der Behandlung wurde, wie folgt, verfahren: Die Kupfersulfatlösung wurde zusammen mit der Baumwolle mit destilliertem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. In aliquoten Teilen (meist 100 ccm) dieser Lösung wurde der Gehalt an Kupfer und Schwefelsäure festgestellt. Die Bestimmung des Kupfers erfolgte in allen Fällen durch Titrieren mit $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung nach Zugabe von jodatfreiem Kaliumjodid und Stärke als Indikator. Es erwies sich für die Genauigkeit dieser Methode als unbedingt erforderlich, sehr stark verdünnte Kupfersulfatlösungen vor der Titration durch Eindampfen zu konzentrieren. Die Bestimmung der Schwefelsäure erfolgte stets auf gravimetrischem Wege durch Wägen als Bariumsulfat. Durch Umrechnung (siehe unten) der erhaltenen Werte ergab sich der Gehalt der Lösung an Kupfer und Schwefelsäure. Da die angewandte Menge Kupfersulfat bekannt war, konnte aus dem Unterschiede die Größe der Kupfer- bez. Schwefelsäure-Aufnahme der Baumwolle berechnet werden.

Genauer als auf diesem Umwege ließ sich die von der Baumwolle fixierte Menge an Kupfer und Schwefelsäure auf

direktem Wege bestimmen. Die Baumwolle wurde dabei nach der Behandlung mit Kupfersalzlösung zunächst mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Da es sich um die Entfernung einer anhaftenden Kupfersalzlösung handelte, die schon an sich sehr verdünnt war, so bot das Auswaschen nicht die geringste Schwierigkeit. Es genügten hierzu 200 ccm destilliertes Wasser, doch wurde zur Sicherheit in der Regel eine größere Menge angewandt. Das ablaufende Waschwasser gab danach weder mit Ferrocyankalium noch mit Bariumchlorid eine Reaktion. Die ausgewaschene, hell blaugrünlich aussehende Baumwolle wurde für je 10 g Baumwolle mit 200 ccm destilliertem Wasser und 2 ccm doppeltnormaler Salzsäure bis eben zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Die Baumwolle wurde nach Zusatz der Säure rein weiß, das Kupfer ging von der Faser quantitativ in die Lösung über. Ein Veraschen der Baumwolle und Bestimmen des Kupfers in der Asche war demnach unnötig. Nach dem Erkalten der salzsauren Lösung wurde filtriert und die Baumwolle mit destilliertem Wasser wiederum sorgfältig ausgewaschen (bis die ablaufende Flüssigkeit mit Silbernitrat nicht mehr reagierte). Die Filtrate wurden gesammelt und eingedampft. Die Bestimmung ihres Schwefelsäure- und Kupfergehaltes erfolgte auf gleichem Wege, wie oben angegeben. Vor der Titration mit Natriumthiosulfat mußten jedoch in diesem Falle die kupferhaltigen salzsauren Lösungen zur Entfernung der störenden freien Salzsäure auf dem Wasserbade bis eben zur Trockene eingedampft werden. Danach wurde der Rückstand mit Wasser und, wenn notwendig, 1—2 Tropfen verdünnter Salzsäure aufgenommen. Die Gegenwart von relativ wenig freier Säure ist für die Bestimmung jedenfalls unschädlich.[1])

Es sei noch angegeben, daß das Auswaschen der Baumwolle am einfachsten auf einem Büchnerschen Trichter vorgenommen wird. Die Baumwolle wurde erst durch Absaugen so weit wie möglich von der anhaftenden Lösung befreit, dann mit destilliertem Wasser übergossen und von neuem abgesaugt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Alle diese Be-

[1]) Siehe hierzu F. A. Gooch und F. H. Heath, Die jodometrische Bestimmung von Kupfer. Chemikerztg. Rep. 1908, S. 317.

dingungen sind stets eingehalten worden, wenn keine besondere Erwähnung geschieht.

Die folgenden Versuchsreihen sind in Tabellenform angegeben.

Die einzelnen Spalten enthalten:

1. Spalte: Gewicht der angewandten Baumwolle in lufttrockenem Zustande.

2. Spalte: Kupfersulfatgehalt der angewandten Lösung, in welcher die Baumwolle gekocht wurde. Die Kupfersulfatmenge, die in 0,5 Liter enthalten ist, ist in ccm $^1/_{10}$ normaler Kupfersulfatlösung angegeben.

3. Spalte: Kupfergehalt in 100 ccm dieser Lösung nach der Behandlung der Baumwolle, nachdem die Lösung mit der Baumwolle zusammen auf 500 ccm aufgefüllt worden war. Die Zahlen bedeuten die Anzahl ccm $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung, welche bei der Titration verbraucht wurden. 1 ccm Natriumthiosulfatlösung entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ normaler Kupfersulfatlösung (= 0,00636 g Kupfer).

4. Spalte: g Bariumsulfat, gefunden in 100 ccm der Kupfersulfatlösung nach der Behandlung der Baumwolle. Die Lösung war, wie bereits angegeben, mit der Baumwolle zusammen auf 500 ccm aufgefüllt worden.

5. und 6. Spalte: Die Gesamtmengen Kupfer und Schwefelsäure, die nach der Behandlung der Baumwolle in der Lösung zurückgeblieben sind. Die Werte sind aus den in den Spalten 4 und 5 angegebenen Bestimmungen berechnet worden und zur Erleichterung des Vergleiches in ccm einer $^1/_{10}$ Normallösung ausgedrückt. Die Umrechnung wurde, wie folgt, vorgenommen. Kupfer und Schwefelsäure waren in aliquoten Teilen der Lösung bestimmt worden. Die Lösung war mit der Baumwolle zusammen auf 500 ccm aufgefüllt worden. Es wurde daher auf 500 ccm vermindert um das Volumen der angewandten Baumwolle umgerechnet. Das spezifische Gewicht der Baumwolle beträgt 1,27.[1]) Wurden 10,00 g Baumwolle angewandt, so war auf (500—7,9) = 492,1 ccm umzurechnen. Die Schwefelsäure-(SO_4'')-Werte wurden danach noch in ccm $^1/_{10}$ Normallösung umgerechnet.

7. Spalte: Kupfergehalt der Faser nach der Behandlung.

[1]) S. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. I, 1073 (1893).

Die Kupfermenge ist in ccm $^{1}_{10}$ Normallösung angegeben, wie sie durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung erhalten wurde.

8. Spalte: Kupferaufnahme von 10,00 g lufttrockener Baumwolle, berechnet aus den in Spalte 7 angegebenen Werten.

9. Spalte: Die von der Baumwolle aufgenommene Kupfermenge, berechnet aus der Differenz der angewandten (Spalte 2) und der in der Lösung zurückgebliebenen (Spalte 5) Kupfermenge. Die erhaltenen Werte sind für 10,00 g Baumwolle umgerechnet.

Bei Versuch 13 wurde die Baumwolle nach dem „Verkupfern“ und Auswaschen noch mit 0,5 Liter destilliertem Wasser ausgekocht. Wie man sieht, wurden durch dieses Auskochen nur Spuren von Kupfer von der Faser entfernt. Das zum Auskochen angewandte Wasser wurde auf ein Volumen von 50 ccm eingedampft. Mit Bariumchlorid ließ sich eine Spur Schwefelsäure, mit Ferrocyankalium eine Spur Kupfer nachweisen.

Wie man sieht stimmen die Werte für die aufgenommenen Kupfermengen, welche die direkte Bestimmung (s. Spalte 8) lieferte, sehr gut untereinander. Die Werte für Kupfer, welche aus der indirekten Bestimmung (s. Spalte 9) erhalten wurden, stimmen mit jenen bei den sehr verdünnten Kupferlösungen gut überein, in den stärkeren jedoch infolge der ungenaueren Methode weniger gut. Es ist zu bemerken, daß bei dieser indirekten Bestimmung jeder Fehler infolge der Umrechnung verfünffacht wird. Bei den Werten von 4 und 5 kommt hinzu, daß in diesen Fällen das Kochen der Baumwolle mit der Kupfersulfatlösung in Emaillegefäßen vorgenommen wurde. Wie bereits bemerkt, bildete sich an den Wänden der Gefäße ein Kochrand, dessen Kupfergehalt wesentlich war; in den stärkeren Lösungen war der Kochrand stärker als in den schwächeren Lösungen.

Die Schwefelsäure wurde auf der Faser nicht bestimmt, da nur geringe Spuren der Säure von der Faser aufgenommen wurden, wie in einer besonderen Bestimmung nachgewiesen wurde (s. später). Doch lassen schon die SO_4-Werte in Spalte 6 deutlich erkennen, daß die gesamte Schwefelsäure in der Lösung zurückbleibt. Wenn etwas mehr Schwefelsäure in der Lösung gefunden wurde, als zur Anwendung gelangte, so liegt dies daran, daß die angewandte Makobaumwolle Spuren von schwefelsauren Salzen enthielt, wie die spätere Untersuchung lehrte.

Tafel I. (Versuchsreihen I—III.)

	1.	2.	3.		4.		5.	6.	7.	8.	9.
		g Baumwolle	ccm $\frac{n}{10}$ $CuSO_4$	Nach der Behandlung in 100 (bez.) 200 ccm der Lösung gefunden: Cu (ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$)		g $BaSO_4$		Daher in der Lösung zurückgeblieben: in ccm $\frac{n}{10}$: $Cu^{\cdot\cdot}$	$(SO_4)''$	Kupfer auf der Faser in ccm $\frac{n}{10}$: gefunden	auf 10,00 g Baumwolle umgerechnet	Aus der Differenz Spalte 2 bis Spalte 5 berechnet (für 10,00 g Baumwolle)
I.	1	10,02	5,0	—	—	0,0220	0,0226	—	4,7	—	—	—
	2	10,15	15,0	2,67	—	0,0650	0,0688	13,1	14,1	—	—	1,8
	3	9,95	30,0	5,67	5,71	0,1410	0,1419	28,0	29,8	1,70	1,7	2,0
	4	10,06	50	9,53	9,54	0,2325	—	46,9	49,0	1,38	1,4	(3,1)
	5	9,82	100	19,48	19,46	0,4689	0,4633	95,9	98,3	1,34	1,4	(4,2)
II.	6	10,17	5,0	0,66	0,70	0,0482		3,4	5,1	1,61	1,6	1,6
	7	10,05	15,0	2,75	2,74	0,1434		13,5	15,1	1,53	1,5	1,5
	8	9,40	30,0	5,79	5,77	0,2864		28,5	30,2	1,59	1,7	1,6
	9	9,98	50	9,84	9,85	0,4762	in je	48,5	50,2	1,61	1,6	1,6
	10	9,84	100	20,08	20,12	0,9616	200 ccm	98,9	101	1,70	1,7	1,1
III.	11	9,19	5,0	0,70	0,69	0,0471		3,4	5,0	1,50	1,6	1,7
	12	9,29	15,0	2,66	2,65	0,1394		13,1	14,7	1,48	1,6	2,1
	13	10,13	30,0	5,72	5,72	0,2852		28,1	30,1	1,46[1])	1,4[1])	1,8
	14	10,22	50	9,72	—	0,2418		47,8	51,0	1,70	1,7	2,1
	15	10,17	100	19,81	—	0,4735	in je	97,5	99,8	1,67	1,6	2,5
	16	5,15	250	50,05	—	1,1830	100 ccm	248	251	0,93	1,8	3,4

[1]) Siehe Text.

Diese Versuche ergeben, daß nur eine geringe Menge Kupfer aus verdünnten Kupfersulfatlösungen von dem gebleichten Makogarn aufgenommen wird. Diese Aufnahme ist innerhalb der gewählten Konzentrationen konstant und entspricht für 10,0 g lufttrockene Baumwolle durchschnittlich der Kupfermenge, welche in 1,60 ccm einer $\frac{1}{10}$ normalen Kupfersulfatlösung enthalten ist, nämlich 0,0102 g Kupfer. Die lufttrockene Baumwolle nahm daher 0,10 % Kupfer auf. Der Wassergehalt dieser Baumwolle wurde zu 6,6 % durch Trocknen bei 110° gefunden. Daher nahm die absolut trockene Baumwolle 0,11 % Kupfer auf. Schwefelsäure wurde dagegen nicht oder nur spurenweise aufgenommen. Demnach wirkte die Baumwolle wie eine Säure zerlegend auf das Kupfersalz ein.

Da die Aufnahme von Kupfer innerhalb der gewählten Konzentrationen konstant war, wurde das Verhalten der Baumwolle gegenüber noch verdünnteren Kupfersulfatlösungen untersucht.

Das Verhalten von gebleichtem Makogarn zu sehr stark verdünnten Kupfersulfatlösungen. Aufnahme von Schwefelsäure.

Die Kupfersulfatlösungen wurden stärker verdünnt angewandt, die Menge der angewandten Baumwolle wurde vermehrt (Versuch 19—21). Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Schwefelsäure wurde nicht bestimmt.

Tafel IIa.

Versuch	Baumwolle g	$\frac{n}{10}$ $CuSO_4$ ccm	Gefunden in ccm $Na_2S_2O_3$	
			Kupfergehalt in 200 ccm der Lösung	Kupfer auf der Faser ccm
17	10,20	30,0	11,70	1,26
18	9,85	5,00	1,57	1,16
19	21,03	4,00	0,73	2,07
20	20,56	2,00	0,15[1])	1,50
21	21,16	1,00	—[2])	0,88

[1]) In 250 ccm.

[2]) In 100 ccm gibt Ferrocyankaliumlösung keine Reaktion; Chlorbarium gibt eine Trübung.

Die folgende Tabelle bringt die für 10,00 g Baumwolle in der bereits angegebenen Weise umgerechneten Werte:

Tafel IIb.

Versuch	Baumwolle g	Kupferaufnahme		Angewandte Kupfermenge ccm [1])
		a) aus dem Gehalt der Lösung ccm [1])	b) Direkte Bestimmung ccm [1])	
17	10,00	1,2	1,27	30,0
18	10,00	1,2	1,18	5,0
19	10,00	1,1	0,99	2,0
20	10,00	0,9	0,73	1,0
21	10,00	0,5	0,42	0,5

Die Versuche 19—21 bestätigen, daß aus verdünnteren Lösungen relativ bedeutend mehr Kupfer aufgenommen wird. In Versuch 17 wurden 1,2 ccm oder 4% von angewandten 30 ccm Kupferlösung aufgenommen. In Versuch 21 wurde annähernd das gesamte Kupfer fixiert. Aus Lösungen, welche Spuren von Kupfer enthalten, wird daher das Kupfer quantitativ von der Baumwolle entfernt.

Bemerkenswert ist, daß auch diese geringen Kupfermengen die Baumwolle (Makogarn) noch in deutlich erkennbarer Weise hellgrünlichblau färben. Die Färbung dieser Baumwolle weist daher Kupfer noch in sehr verdünnten Lösungen nach.

In den Versuchen 17 und 18 wurde auffallender Weise weniger Kupfer (1,2 ccm) fixiert wie bei den früheren Versuchen (1,6 ccm). Es wurde deshalb eine Wiederholung der Versuche vorgenommen. Gleichzeitig sollte versucht werden, die Baumwolle selbst auf etwa aufgenommene Schwefelsäure hin zu untersuchen. Die Konzentration der Kupfersulfatlösung wurde der Einfachheit halber stets gleich gewählt, da sie ja, wie die Versuche ergeben haben, ohne Belang für die Größe der Aufnahme ist: sie entsprach 15,0 ccm $\frac{n}{10}$ Kupfersulfatlösung in 0,5 Liter. Bei dieser Versuchsreihe wurde die Baumwolle nach der Behandlung nicht wie bisher mit der Lösung zusammen auf

[1]) In ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

500 ccm aufgefüllt, sondern sogleich ausgewaschen und die Filtrate zusammen mit den betreffenden Kupfersulfatlösungen auf 1 Liter aufgefüllt. Der Kupfergehalt der Lösung wurde in je 200 ccm bestimmt. Bei der Umrechnung der Werte fällt in diesem Falle die Berücksichtigung des Volumens der Baumwolle weg.

Tafel III.

Versuch	Baumwolle g	$\frac{n}{10}$ ccm $CuSO_4$	Nach der Behandlung in 200 ccm der Lösung gefunden: Cu (ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$)		$BaSO_4$ g		Kupfer auf der Faser gefunden $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ ccm
22	10,81	15,0	2,70	2,68	0,0708	0,0702	1,37
23	10,61	15,0	2,70	2,71	0,0712	0,0708	1,31
24	10,55	15,0	2,70	2,71	in 400 ccm:	0,1426	—
25	10,65	15,0	—	—	—	—	1,26
26	10,87	15,0	2,69	2,72	0,1716 in 500 ccm		1,28

Umgerechnete Werte:

Versuch		Kupferaufnahme angegeben in ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	
		aus dem Gehalt der Lösung	Direkte Bestimmung
22	10,00 g Baumwolle nahmen auf	1,3	1,27
23	10,00 „ „ „ „	1,4	1,24
24	10,00 „ „ „ „	1,4	—
25	10,00 „ „ „ „	—	1,18
26	10,00 „ „ „ „	1,4	1,18

Schwefelsäuregehalt der Lösung:

Versuch	Vor der Behandlung ccm $\frac{n}{10}$ (SO_4)lösung	Nach der Reaktion mit Baumwolle	
		ccm $\frac{n}{10}$ (SO_4)lösung	ccm $\frac{n}{10}$ (SO_4)lösung
22	15,0	15,15	15,05
23	15,0	15,25	15,15
24	15,0	15,26	—
25	15,0	—	—
26	15,0	14,70	—

Die 5. Versuchsreihe bestätigt die geringere Kupferaufnahme der Versuche 17 und 18 gegenüber den früher erhaltenen Werten. Da die Versuchsbedingungen im allgemeinen die gleichen waren, so kann der Grund für die geringere Kupferaufnahme nur daran liegen, daß die angewandte Baumwolle nicht ganz gleichartig war.

Der Schwefelsäuregehalt der Lösung bleibt der gleiche oder nimmt ein wenig zu. Dieser Mehrgehalt rührt, wie bemerkt, von einem Sulfatgehalt der Baumwolle her.

Vor der Titration des Kupfers wurde die Baumwolle in dieser Versuchsreihe auch direkt auf einen Gehalt an etwa aufgenommener Schwefelsäure untersucht. Nach der Einwirkung des Kupfersulfates wurden die ausgewaschenen Stränge wie gewöhnlich mit 200 ccm destilliertem Wasser und 2 ccm doppelt normaler Salzsäure zum Sieden erhitzt, erkalten gelassen, abgesaugt und ausgewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft. Zur Sicherheit wurde das gleiche Verfahren mit je 150 ccm destilliertem Wasser und 1 ccm doppelt normaler Salzsäure wiederholt. Die neuen Filtrate wurden den betreffenden ersten zugegeben. Die gesammelten Filtrate wurden auf einen Gehalt an Schwefelsäure untersucht; es ergab:

Nr. 22 } keine Fällung mit $BaCl_2$; nach längerem
Nr. 23 } Stehen geringe Trübung.
Nr. 26 keine Fällung mit $BaCl_2$.

Die direkte Untersuchung der Baumwolle auf Schwefelsäure bestätigt daher das bereits auf indirektem Wege erhaltene Resultat. Die Baumwolle fixiert keine Schwefelsäure oder höchstens Spuren.

Verhalten des gebleichten Makogarnes zu Kupferacetatlösung.

An Stelle von $\frac{1}{10}$ normaler Kupfersulfatlösung wurde zu diesen Versuchen in analoger Weise $\frac{1}{10}$ normale Kupferacetatlösung angewandt. Im übrigen wurden zunächst die gleichen Bedingungen eingehalten. In der Siedehitze zersetzte sich aber das Kupferacetat und zwar um so mehr, je stärker die Konzentration der Lösung war. Die Baumwollstränge Nr. 3

und in geringerem Maße Nr. 2 (auf Tafel IV) wiesen schwarze Flecken von Kupferoxyd auf, das sich auch an den Wänden des Porzellangefäßes und am Glasstabe abschied. Nr. 1 war hellgrün gefärbt ohne schwarze Flecken.

Die Versuche 4—6 sind eine Wiederholung der Versuche 1—3. Um jedoch die Zersetzung des Kupferacetats zu vermeiden, wurde nur auf 40—50° $1^1/_4$ Stunden lang erhitzt. Die Stränge zeigten danach keine schwarzen Flecken.

Tafel IV.

Versuch	Baumwolle g	$\frac{n}{10}$ Kupferacetat ccm		Gefunden: Kupfergehalt in 100 ccm der Lösung in ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$		Gefunden: Kupfergehalt der Faser in ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
1	9,26	5,0		0,62	0,61	1,93
2	10,93	30,0		4,25	—	(4,03) [1]
3	10,08	100		12,60	—	(17,86) [1]
4	10,01	5,0	in 400 ccm	0,61	0,62	1,89
5	10,07	30,0		5,49	5,57	2,52
6	10,07	100		19,59	19,54	3,05

Umgerechnete Werte:

Versuch		Kupferaufnahme (angegeben im ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$)	
		Aus dem Gehalt d. Lösung	Direkte Bestimmung
1	10,0 g Baumwolle nehmen auf	2,1	2,08
4	10,0 g „ „ „	2,0	1,89
5	10,0 g „ „ „	2,8	2,50
6	10,0 g „ „ „	3,7	3,03

Aus Kupferacetatlösung nimmt daher das Makogarn etwas mehr Kupfer auf wie aus Kupfersulfatlösung. Ferner wird mit steigender Konzentration der Lösung etwas mehr Kupfer fixiert. Hieran kann jedoch die geringere Beständigkeit der

[1]) Infolge Zersetzung des Kupferacetats.

stärkeren Lösungen von Kupferacetat in der Wärme (auch bei 40—50°) die Schuld tragen.

b) Verhalten ungebleichter Baumwolle zu verdünnten Kupfersulfatlösungen.

Zu Vergleichszwecken wurden einige Versuche mit ungebleichter Baumwolle ausgeführt. Und zwar diente zu diesen Versuchen ungebleichtes Makogarn (Nr. 1 und Nr. 2) und ungebleichte amerikanische Baumwolle (Nr. 3 und Nr. 4), beide in Form von Strängen. Sie waren mit Soda und Seife abgekocht und mit Wasser gespült worden.

Die Baumwolle wurde $^1/_2$ Stunde lang in der Kupfersulfatlösung gekocht, dann über Nacht in der Lösung erkalten gelassen. Die Stränge waren grünlich gefärbt. (Nr. 4 besaß ein ungleichmäßiges Aussehen). Danach wurde die Baumwolle ausgewaschen. Die Filtrate wurden auf 1 Liter aufgefüllt (ohne Baumwolle).

Tafel V.

Versuch	Baumwolle g	$\frac{n}{10}$ $CuSO_4$ ccm	Gefunden: Kupfergehalt (angegeben in ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$) der Lösung nach d. Behandlung	Gefunden: $BaSO_4$ g
1	11,097	5,0	0,39 (?) in 400 ccm	0,0546 in 400 ccm
2	10,928	30,0	4,64 4,57 in je 200 ccm	0,1362 in 200 ccm
3	9,864	5,0	0,91 in 400 ccm	—
4	9,821	30,0	4,86 4,97 in je 200 ccm	0,1364 in 200 ccm

Versuch	Gefunden: Kupfer auf der Faser in ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	Gefunden: SO_4 auf der Faser
1	3,73	geringe Trübung
2	6,24	0,0063 g SO_4 (= 0,65 ccm $\frac{n}{10}$ SO_4)
3	2,42	—
4	4,81	—

Umgerechnete Werte:

Versuch		Kupferaufnahme, angegeben in ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$			Angewandte Kupfermenge $\frac{n}{10}$ $CuSO_4$ ccm
		aus dem Gehalt der Lösung berechnet		direkte Bestimmung	
1	10,0 g ägypt. Baumwolle	3,6		3,36	5,0
2	10,0 g „ „	6,2	6,5	5,71	30,0
3	10,0 g amerikan. „	2,8		2,45	5,0
4	10,0 g „ „	5,8	5,2	6,17	30,0

Versuch	SO_4-Gehalt der Lösung, angegeben in ccm $\frac{n}{10}$ SO_4-lösung	
	Anfangsgehalt	Endgehalt
1	5,0	5,85
2	30,0	29,2
3	5,0	—
4	30,0	29,2

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß sich gebleichte und ungebleichte Baumwolle zu verdünnten Kupfersulfatlösungen verschieden verhalten. Die ungebleichte Baumwolle absorbiert erheblich mehr Kupfer, und zwar zunehmend mehr mit steigender Konzentration der Lösung. Ferner wird eine geringe Menge Schwefelsäure festgehalten.

c) Verhalten des gebleichten Makogarnes zu verdünnter Kupferchloridlösung.

Aus verdünnter Kupferchloridlösung nimmt das gebleichte Makogarn in gleicher Weise Kupfer auf, wie aus der Kupfersulfatlösung. Es wird nur Kupfer gebunden, während Salzsäure in der Lösung zurückbleibt. Folgender Versuch beweist dies:

Zu 500 ccm destilliertem Wasser wurden 5 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Kupferchloridlösung gegeben. In dieser Lösung wurde ein Strang gebleichte Baumwolle (5 g) in der Kälte (14°) ca. 1 Minute lang umgezogen, abgewunden und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Der Strang hatte in der

verdünnten Kupferchloridlösung ein hellgrünliches Aussehen angenommen und diese Färbung auch nach dem Spülen beibehalten. In der gleichen Kupferchloridlösung wurden noch nacheinander weitere 10 Stränge in der gleichen Weise behandelt, nur mit dem Unterschiede, daß die letzten Stränge einige Minuten länger umgezogen wurden. Alle Stränge wurden noch deutlich sichtbar hellgrün gefärbt. Die Lösung selbst enthielt nur noch Spuren Kupfer, dagegen relativ viel Chlor. So gab Silbernitrat in 25 ccm der Lösung einen in Salpetersäure unlöslichen weißlichen Niederschlag, Ferrocyankalium erzeugte in 25 ccm nur eine schwach rötlichbraune Färbung. Das gleiche Resultat wurde nach dem Konzentrieren von 250 ccm der Lösung auf ein kleines Volumen erhalten. Umgekehrt ergab die Untersuchung von 2 „verkupferten" Bestimmungen, daß sich Kupfer sehr deutlich nachweisen ließ, dagegen Chlor nur in Spuren (mit Silbernitrat zeigte die zum Abziehen des Kupfers verwendete Salpetersäure nur schwaches Opaleszieren.)

d) Kupferaufnahme verschiedener Cellulosen.

Bei diesen Versuchen sollte die Größenordnung der Kupferaufnahme der betreffenden Cellulosen festgestellt werden. Filtrierpapier, Paulyseide, Xanthogenatseide (sog. Viskose-Seide) wurden in verdünnte Kupfersalzlösungen eingelegt und nach dem Auswaschen mit Wasser das Kupfer mit sehr verdünnter Salzsäure abgezogen und bestimmt.

I. Filtrierpapier Nr. 589 von Schleicher und Schüll (mit Salzsäure und Flußsäure ausgezogen und entfettet).

Versuch	Filtrierpapier g	Kupfersulfatlösung ccm	Kupferaufnahme ccm $n/_{10}$ Lösung	Für 10,00 g
1	10,26	5,0	0,60	0,6
2	10,17	20,0	0,66	0,6

Um zu sehen, ob das Filtrierpapier an die Salzsäure (300 ccm destilliertes Wasser und 3 ccm $^{2n}_{1}$ Salzsäure wurden angewandt) auch tatsächlich das gesamte Kupfer abgegeben hatte, wurde die Behandlung mit Salzsäure wiederholt. Es

wurden jedoch nur mehr Spuren von Kupfer (0.10 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ entsprechend) in beiden Fällen erhalten.

II. Paulyseide (unter Verwendung von Kupferoxydammoniak als Lösungsmittel der Cellulose hergestellte Seide).

15 g lufttrockene Paulyseide wurden in 250 ccm destilliertes Wasser eingelegt und 5 ccm $\frac{n}{10}$ Kupferchloridlösung zugegeben. Sie blieb einige Stunden in der Kälte in der Lösung. Die Seide färbte sich prachtvoll hellgrün. Kupferaufnahme entsprechend 1,7 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, daher für 10 g lufttrockene Paulyseide entsprechend: 1,1 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

III. Xanthogenatseide (Viskoseseide).

15,5 g lufttrockene Xanthogenatseide wurden in der gleichen Weise wie Nr. II verkupfert. Die Seide färbte sich hellgrün, doch schwächer wie Paulyseide. Kupferaufnahme entsprechend 1,9 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, daher für 10 g lufttrockene Xanthogenatseide entsprechend: 1,2 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

e) Die Verunreinigungen des gebleichten Makogarnes.

Die Kupferaufnahme der in Krefeld gebleichten Baumwolle war auffallender Weise von der Konzentration der Kupfersulfatlösungen ganz unabhängig. Um die Ursache zu ermitteln, wurde das Makogarn genau untersucht. Es stellte sich heraus, daß das Garn geringe Verunreinigungen enthielt, welche im Stande waren, Kupfer zu binden. Diese Verunreinigungen waren Fettsäuren und zwar teils an Ca (spurenweise an Fe, Mg) gebunden, teils in freiem Zustande.

1. Untersuchung des alkoholischen Auszugs der Baumwolle.

Der alkoholische Auszug einer größeren Menge Makogarn reagierte sauer. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Trocknen des Rückstandes im Vakuumexsikkator hinterblieb eine weiche, fettige, Masse von gelblichem Aussehen. Wurde eine Probe hiervon auf dem Platinblech erhitzt, so entwickelten sich Dämpfe, es fand Aufblähen statt und es hinterblieb etwas Asche. Mit Natronlauge ließ sich der fettige Extrakt teilweise

in Lösung bringen. Auf Zusatz einer konzentrierten Kochsalzlösung schied sich ein Niederschlag ab (vermutlich wurde fettsaures Natrium ausgesalzen). Kaliumpermanganat in Sodalösung wurde von dem Extrakt reduziert. (Eine Reaktion, die auf Ölsäure schließen läßt [vergleiche unten]).

2. Untersuchung des salzsauren Auszugs der Baumwolle.

Durch die Untersuchung des salzsauren Auszugs einer größeren Menge (70 g) Makogarn wurde die Anwesenheit von Ca, wenig Fe und Spuren von Mg, ferner geringer Mengen von Schwefelsäure auf der Baumwolle festgestellt. Ein Gehalt an Cl konnte im salpetersauren Auszug der Baumwolle nicht nachgewiesen werden. Die Anwesenheit einer geringen Menge Schwefelsäure auf der Baumwolle erklärt die Tatsache, daß bei den quantitativen Versuchen zumeist etwas mehr Schwefelsäure in der Lösung gefunden wurde als ursprünglich angewandt worden war (vergleiche Tafeln I und III).

Die Fettsäuren bez. fettsauren Salze stammen zweifellos von der Vorbehandlung der Baumwolle mit Marseiller Seife und Spülen mit kalkhaltigem Wasser her. Die Marseiller Seife besteht in der Hauptsache aus den Na-Salzen der Ölsäure (und in geringer Menge Linolsäure), ferner der Palmitinsäure (und in geringer Menge Arachinsäure).

Die Baumwolle zeigte die Farbreaktion der Ölsäure, welche B. Manea[1]) beschreibt: Nach dem Auflösen gebleichter Baumwolle in kalter konzentrierter Schwefelsäure wurden unter Umrühren einige Tropfen Wasser zugegeben. Es trat die charakteristische Rotfärbung auf. War die Baumwolle durch Extraktion mit Alkohol usw. von den Verunreinigungen befreit, so blieb diese Rotfärbung aus.

Daß die Säuren teilweise in freiem Zustande vorhanden sind, dafür sprach folgender Versuch:

250 ccm destilliertes Wasser wurden mit Phenolphtaleïn und verdünnter Natronlauge bis zur Rotfärbung versetzt. Legte man in diese Lösung einen Strang der gebleichten Baumwolle

[1]) Chemikerztg. 1908, Rep. S. 686

ein, so trat sofort Entfärbung ein und es war, bis aufs neue bleibende Rötung eintrat, der Zusatz von 0,4 ccm verdünnter (ca. $\frac{n}{10}$)Natronlauge notwendig. Stellte man den gleichen Versuch mit Baumwolle an, die mit Alkohol extrahiert worden war, so waren nur mehr 0,1 ccm jener verdünnten Natronlauge, mithin erheblich weniger, notwendig, bis die Lösung wieder schwach alkalisch reagierte.

Diese Fettsäuren waren, wie aus dem gleichmäßigen Anfärben in Kupfersulfatlösung hervorging, gleichmäßig über die ganze Baumwolle verteilt. War die Baumwolle von ihrem Fettsäuregehalt befreit, so war eine Färbung in Kupfersulfatlösung kaum mehr wahrzunehmen. Brachte man aber die gereinigte Baumwolle erst in sehr verdünnte Schwefelsäure, dann ohne zu spülen in eine Lösung von Marseillerseife und spülte danach mit Wasser, so färbte sich die Baumwolle in Kupfersalzlösung wieder in der bereits beschriebenen Weise. Mit dem gleichen Erfolge konnte die Reihenfolge auch umgekehrt werden, indem die Baumwolle erst mit Marseillerseife, danach mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde.

So erklärt dieser Gehalt an Ölsäure usw. das Vermögen des aus Krefeld bezogenen Makogarnes, sich selbst mit sehr verdünnten Kupfersalzlösungen so stark zu färben. Es bildete sich hierbei das Kupfersalz der Ölsäure (Palmitinsäure).

(Man kann sich leicht von der Empfindlichkeit dieser Reaktion überzeugen. Man löst Oleinsäure (1 g) in Alkohol (100 g) auf und bringt von dieser Lösung einen Tropfen auf Filtrierpapier. Nach dem Verdunsten des Alkohols taucht man dieses Reagenzpapier in eine sehr verdünnte Kupfersalzlösung ein. Man bemerkt, daß sich sofort ein deutlich umrandeter grünlich gefärbter Fleck von oleinsaurem Kupfer auf dem Papier bildet.)

Folgende quantitativen Bestimmungen wurden ausgeführt:

1. Der Wassergehalt der gebleichten Baumwolle wurde gleich 6,6 % durch Trocknen bei 110° gefunden.

2. Der Aschengehalt betrug 0,20 %, bezogen auf lufttrockene Baumwolle.

3. 20,880 g lufttrocknes, gebleichtes Makogarn wurden in 350 ccm destilliertes Wasser und 20 ccm doppeltnormale Salzsäure eingelegt und 2 Tage in der Kälte stehen gelassen. Dann

wurden die Stränge abgesaugt und ausgewaschen. Bei dem Auswaschen mit destilliertem Wasser lief das Filtrat trüb ab. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand im Platintiegel geglüht. Glührückstand: 0,0407 g = 0,20 % (bezogen auf lufttrockene Baumwolle).

Die Stränge selbst wurden dann im Soxhletschen Apparat mit Alkohol extrahiert und der Alkohol verdampft. Der Rückstand wog nach dem Trocknen 0,1392 g = 0,66 %.

Die Verunreinigungen des mir für meine Untersuchungen zu Gebote stehenden technischen Produktes waren somit nicht unbeträchtlich, und ich ging daher zu Versuchen über, die die Darstellung einer möglichst reinen Baumwollencellulose und die Feststellung ihrer Kupferaufnahme bezweckten.

f) Reinigung des gebleichten Makogarnes und Kupferaufnahme nach der Reinigung.

Die Reinigung der gebleichten Baumwolle wurde so vorsichtig wie möglich vorgenommen, um die Cellulose nicht anzugreifen, das heißt, um die Bildung von Abbauprodukten der Cellulose nach Möglichkeit zu vermeiden. Denn es war zu erwarten, daß die verschiedensten Celluloseabkömmlinge eine Bindung von Kupfer bewirken würden. Insbesondere schien diese Vorsicht bei der Behandlung der Baumwolle mit Säuren, Laugen und Oxydationsmitteln geboten, da diese Reagentien unter Umständen chemisch auf Cellulose einzuwirken vermögen.

Die Verunreinigungen des Makogarnes waren:

1. Fettsäuren, die teilweise als Salze vorhanden waren,
2. Aschenbestandteile (Calcium-, Magnesium-, Eisenverbindungen, Kieselsäure), ferner, wie weitere Versuche (siehe unten) erkennen ließen,
3. Spuren der natürlichen Farbstoffe der Baumwolle,
4. Spuren von Hydrocellulosen und Oxycellulosen.

Um die Baumwolle von diesen Verunreinigungen zu befreien, wurde sie mit Alkohol, Äther, destilliertem Wasser, sehr verdünnten Säuren und Alkalien, Wasserstoffsuperoxyd in mannigfach variierter Weise behandelt und danach ihre Kupferaufnahme bestimmt.

Im folgenden gebe ich die genaue Beschreibung dieser Versuche. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei angegeben, daß die Extraktion der Baumwolle mit Alkohol und Äther stets im Soxhletschen Apparat vorgenommen wurde. Die Baumwolle wurde 10—20 Stunden lang extrahiert.

Die Bedingungen, die bei der weiteren Behandlung der Baumwolle mit verdünnten Säuren und Alkalien usw. eingehalten wurden, sind bei den einzelnen Versuchen angegeben.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung, daß die Baumwolle während und nach diesen Reinigungsarbeiten stets mit Glasstäben gehandhabt wurde, d. h. eine Berührung mit der Hand vermieden wurde. Auch wurde möglichst in bedeckten Gefäßen gearbeitet, um die Baumwolle vor Staub zu schützen. Nach Beendigung der Reinigung wurde die Baumwolle stets noch mit destilliertem Wasser ausgewaschen, dann folgte die „Verkupferung“ und die Bestimmung der aufgenommenen Kupfermenge. Diese beiden Operationen sind bei den einzelnen Versuchen nicht besonders beschrieben, da sie stets in der gleichen Weise ausgeführt wurden, wenn nichts Anderweitiges angegeben ist.

Je 10 g Baumwolle (2 Stränge) wurden in 300—500 ccm destilliertes Wasser eingelegt und 5—10 ccm $\frac{n}{10}$ Kupfersulfatlösung zugegeben. Die Konzentration der verdünnten Kupfersulfatlösung ist dem Ergebnis der quantitativen Untersuchung zufolge ohne Einfluß auf die Größe der Kupferaufnahme. In den meisten Fällen wurde nun 1 Stunde lang erhitzt und dann erkalten gelassen. Besondere Versuche lehrten jedoch, daß die Temperaturerhöhung ohne Einfluß auf die Kupferaufnahme ist. In der Kälte wurde die gleiche Menge Kupfer fixiert. Aus diesem Grunde kann auch von einer Wiedergabe der Temperatur, bei welcher „verkupfert“ wurde, abgesehen werden.

Die Bestimmung der aufgenommenen Kupfermenge erfolgte in allen Fällen auf dem direkten Wege. Die Baumwolle wurde sorgfältig ausgewaschen und das fixierte Kupfer in der bereits beschriebenen Weise mit Salzsäure abgelöst und bestimmt. Zur Titration der kleinen Kupfermengen wurde meist eine $\frac{1}{100}$ normale Natriumthiosulfatlösung angewandt. Die aufgenommene Kupfermenge ist in den hierbei erhaltenen Zahlen angegeben (ccm $\frac{n}{10}$ bez. ccm $\frac{n}{100}$).

Das Gewicht der angewandten Baumwolle ist stets in lufttrockenem Zustande angegeben. Ein genaueres Abwägen erwies sich als unnötig, da ja nur mehr Spuren von Kupfer aufgenommen wurden.

g) Versuche.

Die Versuche 1 und 2 zeigen die Kupferaufnahme des Makogarnes nach seiner Reinigung mit Alkohol und destilliertem Wasser. Zum leichteren Vergleich ist die Kupferaufnahme, wenn erforderlich, hier und bei den späteren Versuchen noch für 10 g lufttrockne Baumwolle umgerechnet angegeben worden, und zwar stets in ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung. Sie entspricht demnach der Menge Kupfer, welche in der betreffenden Anzahl ccm der äquivalenten $^1/_{10}$ normalen Kupferlösung enthalten ist (1,00 ccm $\frac{n}{10}$ = 0,00636 g Kupfer).

Versuch 1. 1 Strang gebleichtes Makogarn (aus Krefeld) im Gewichte von 5 g wurde mit Alkohol extrahiert und danach mit destilliertem Wasser ausgekocht. Er wurde mit einem nicht gereinigten Parallelstrang (5 g) in

500 ccm destilliertes Wasser
5 ccm $\frac{n}{10}$ Kupferchloridlösung

in der Kälte über Nacht eingelegt.

Kupferaufnahme:

für 5 g gereinigte Baumwolle entsprechend 0,30 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
„ 5 g ungereinigte „ „ 0,60 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
daher für 10 g gereinigte Baumwolle 0,6 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Versuch 2. 10 g Makogarn wurden, wie in Versuch 1 angegeben, gereinigt, dann in

490 ccm destilliertes Wasser
10 ccm $\frac{n}{10}$ Kupferchloridlösung

eingelegt und eine Stunde lang gekocht.

In der gleichen Weise wurden 10 g nicht gereinigtes Makogarn „verkupfert“.

Kupferaufnahme:

für 10 g gereinigte Baumwolle entsprechend 0,62 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
„ 10 g ungereinigte „ „ 1,09 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Versuch 3 zeigt die Kupferaufnahme des Makogarnes nach Reinigung mit (sehr verdünnter) Salzsäure, Alkohol, Äther und destilliertem Wasser.

3 Stränge Makogarn (à 5 g) wurden mit 300 ccm destilliertem Wasser und 15 ccm doppeltnormaler Salzsäure erhitzt, dann ausgewaschen.

a) 1 Strang davon wurde mit Alkohol behandelt, danach über Nacht in Äther eingelegt, dann der Reihe nach mit Äther, Alkohol und destilliertem Wasser ausgewaschen.

Kupferaufnahme:

Nach dem „Verkupfern" wurde die Baumwolle wiederholt mit destilliertem Wasser ausgewaschen und 2 mal mit je 250 ccm destilliertem Wasser ausgekocht.

Für 5 g Baumwolle entsprechend 0,20 ccm $\frac{n}{10}Na_2S_2O_3$, daher für 10 g Baumwolle 0,40 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

b) 2 Stränge wurden getrocknet. Danach mit Äther extrahiert und der Reihe nach mit Äther, Alkohol und destilliertem Wasser ausgewaschen.

Kupferaufnahme:

Nach dem Verkupfern wurden die Stränge wie unter a mit destilliertem Wasser ausgekocht.

Für 10 g Baumwolle entsprechend 0,51 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Wie man sieht, sank die Kupferaufnahme um so mehr je besser die Baumwolle gereinigt wurde.

Versuch 4 zeigt die Kupferaufnahme der Baumwolle nach einer Reinigung mit Alkohol, sehr verdünnter Salzsäure und Natronlauge.

10 g Makogarn wurden

1. mit Alkohol extrahiert, danach mit destilliertem Wasser ausgewaschen,

2. in 350 ccm destilliertem Wasser und 2 ccm $\frac{2n}{1}$ Salzsäure bis fast zum Sieden erhitzt, abgepreßt und mit destilliertem Wasser gespült,

3. in 350 ccm destilliertem Wasser und 2,5 ccm $\frac{2n}{1}$ Natronlauge wie unter 2 angegeben behandelt,

4. in 300 ccm destilliertem Wasser und 2 ccm $\frac{2n}{1}$ Salzsäure wie unter 2 behandelt.

5. in 350 ccm destilliertem Wasser und 2,5 ccm $\frac{2n}{1}$ Natronlauge wie unter 2 behandelt,

6. in 350 ccm destilliertem Wasser und 0,5 ccm $\frac{2n}{1}$ Salzsäure kurze Zeit erhitzt. Die Lösung reagierte schwach sauer.

Danach wurde die Baumwolle abgesaugt und wiederholt mit destilliertem Wasser gespült.

Kupferaufnahme:

für 10 g Baumwolle entsprechend 4,21 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

oder 0,42 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$.

Diese Reinigungsmethode lieferte daher das gleiche Resultat wie jene in Versuch 3a.

Die Versuche 5, 6 und 7 zeigen die Kupferaufnahme der Makobaumwolle nach der Reinigung mit Alkohol und erneutem Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd.

Versuch 5. 1 Strang gebleichtes Makogarn (5 g) wurde mit Alkohol am Rückflußkühler extrahiert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und stärker gebleicht. Er wurde in:

250 ccm destilliertem Wasser
60 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd[1])
0,5 ccm $\frac{2n}{1}$ Natronlauge

3 Tage in der Kälte liegen gelassen, dann erwärmt kurze Zeit, und mit heißem destillierten Wasser mehrmals ausgewaschen.

Kupferaufnahme:

für 5 g Baumwolle entsprechend 2,05 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$

daher für 10 g Baumwolle 0,41 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Ein Parallelstrang (5 g), der mit Alkohol in der gleichen Weise extrahiert, aber nicht weiter gebleicht worden war, ergab die Kupferaufnahme

3,25 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder

für 10 g Baumwolle 0,65 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Der mit Wasserstoffsuperoxyd gebleichte Strang war durch diese Behandlung reiner weiß geworden. Daraus ging hervor,

[1]) Das hier und später angewandte Wasserstoffsuperoxyd war sogenanntes „Wasserstoffsuperoxyd med“ (3 Gew.-% = 10 Vol.-%) von Kahlbaum. Es enthält eine geringe Menge freie Schwefelsäure, daher der angegebene Zusatz von Natronlauge zur Bleichflüssigkeit.

daß die Makobaumwolle vorher noch eine Spur natürlichen Farbstoffes besessen hatte.

Versuch 6. 8 Stränge gebleichtes Makogarn (40 g) wurden in 700 ccm destilliertes Wasser und 5 ccm doppeltnormale Salzsäure eingelegt und 1 Stunde bei 50° darin belassen.

Die Salzsäure zersetzt die fettsauren Salze, die sich auf der Baumwolle befinden, entfernt die Basen und setzt die Fettsäuren in Freiheit. Derartig mit Säure behandelte Stränge färben sich in Kupfersulfatlösung noch ebenso hellblaugrün an, jedoch in gleicher Stärke erst nach kurzer Zeit. — Die Stränge wurden mit Alkohol extrahiert, danach mit heißem destillierten Wasser ausgewaschen. Sie wurden gebleicht.

Je 2 Stränge wurden eingelegt in:

	Wasserstoffsuperoxyd ccm	Destilliertes Wasser ccm	$\frac{2n}{1}$ Natronlauge ccm
1	60	240	0,5
2	120	180	1,0
3	180	120	1,5
4	240	60	2,0

und 20 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Danach wurden sie abgesaugt und mehrfach mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

Kupferaufnahme für je 10 g Baumwolle:

Nr. 1 entspr. 4,93 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder 0,49 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Nr. 2 „ 5,16 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,52 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Nr. 3 „ 5,28 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,53 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Nr. 4 „ 4,90 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,49 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Die Reinigung der Stränge wurde fortgesetzt. Die Stränge Nr. 1 und 2 wurden mit Alkohol extrahiert, während Nr. 3 und 4 nochmals gebleicht wurden.

Sie wurden eingelegt in

Nr. 3 60 ccm 3% H_2O_2 240 ccm dest. Wasser
Nr. 4 240 „ 3% H_2O_2 60 „ „ „

Die Lösungen reagierten schwach sauer infolge des Schwefelsäuregehaltes der Wasserstoffsuperoxydlösung.

Nach 3 Stunden wurde erhitzt:

Nr. 3 auf 70° }
Nr. 4 auf 90° } 2 Stunden lang,

dann erkalten lassen.

Kupferaufnahme für je 10 g Baumwolle:

Nr. 1 entspr. 3,85 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder 0,39 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Nr. 2 „ 4,02 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,40 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Nr. 3 „ 3,77 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,38 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Nr. 4 „ 6,07 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,61 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Während die Kupferaufnahme der Stränge 1, 2 und 3 infolge der weiteren Reinigung etwas gesunken ist, ist sie bei Nr. 4 infolge stärkeren Bleichens etwas gestiegen.

Die Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure (für 10 g Baumwolle 200 ccm Wasser und 2 ccm $\frac{2n}{1}$ Salzsäure) zur Ablösung des aufgenommenen Kupfers scheint ohne schädliche Wirkung für die Baumwolle zu sein. Die Baumwolle nimmt nach dieser Behandlung noch ungefähr die gleiche Menge Kupfer aus Kupfersulfatlösung wieder auf.

Von Strang Nr. 1 wurde der Aschengehalt bestimmt.

9,6670 g lufttrockne Baumwolle ergaben 0,0008 g Asche.

In der Asche ließ sich eine Spur Eisen nachweisen.

Versuch 7. 9 Stränge Makogarn wurden in

700 ccm destilliertes Wasser
5 „ $\frac{2n}{1}$ Salzsäure

eingelegt und in der Kälte 48 Stunden stehen gelassen, danach ausgewaschen und mit Alkohol extrahiert, dann mit destilliertem Wasser gespült.

6 Stränge wurden zu 10 g (2 Stränge)

in je 200 ccm Wasserstoffsuperoxyd
100 „ destilliertes Wasser

in der Kälte 48 Stunden eingelegt, dann ausgewaschen. Danach wurden je 2 Stränge „verkupfert“ in

490 ccm destilliertes Wasser
10 „ $\frac{n}{10}$ Kupfersulfatlösung

und zwar
Nr. 1 in der Kälte 1 Stunde lang
Nr. 2 bei 60° 1 „ „
Nr. 3 „ 100° 1 „ „

Kupferaufnahme für je 10 g Baumwolle:

1. entsprechend 3,94 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder 0,39 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
2. „ 3,90 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,39 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
3. „ 3,18 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,32 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Hieraus ging hervor, daß die Temperaturerhöhung bei der Verkupferung keine Rolle spielt. Die Kupferaufnahme ist die gleiche wie bei Versuch 6.

Versuch 8 zeigt die Kupferaufnahme der gereinigten Baumwolle nach mehrtägigem Extrahieren mit Alkohol.

Die Stränge von Versuch 7 wurden 5 Tage lang im Soxhlet-Apparat mit Alkohol extrahiert und dann ihre Kupferaufnahme bestimmt:

Kupferaufnahme für 10 g Baumwolle:

1. entsprechend 3,85 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder 0,39 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
2. „ 3,83 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,38 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
3. „ 3,27 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,33 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Durch mehrtägiges Extrahieren mit Alkohol wurde daher die Kupferaufnahme dieser bereits weitgehend gereinigten Baumwolle nicht beeinflußt. Sie blieb genau die gleiche. Weiterhin bestätigt dieser Versuch deutlich, daß das Kupfer von der Baumwolle abgelöst werden kann, ohne daß die Kupferaufnahme verändert wird. Die gleichen Stränge wurden deshalb weiter behandelt. Bisher waren sie durch Behandlung mit Säure, Wasserstoffsuperoxyd und Alkohol gereinigt worden.

Versuch 9 zeigt die Kupferaufnahme der Baumwolle (von Versuch 8) nach einer Behandlung mit verdünnten Alkalien.

Je 10 g Baumwolle wurden eingelegt in
250 ccm destilliertes Wasser
10 „ einer 10%igen Sodalösung ($Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$),

erwärmt und 16 Stunden stehen gelassen. Dann wurde Nr. 1 ausgewaschen, zu Nr. 2 40 ccm 10%ige Sodalösung gegeben und einige Zeit erwärmt, Nr. 3 ausgewaschen und eingelegt in

250 ccm destilliertes Wasser
10 „ $\frac{2\,n}{1}$ Natronlauge

und gleichfalls erhitzt.

Die Lösungen von Nr. 2 und 3 färbten sich in der Wärme gelblich, Nr. 3 etwas stärker wie Nr. 2.

Diese Gelbfärbung rührt zweifellos von der Gegenwart gewisser Oxycellulosen her.

Die Stränge Nr. 2 und 3 wurden abgesaugt, ausgewaschen und die Lösungen erneut.

Nr. 2. 250 ccm destilliertes Wasser,
50 „ 10%ige Sodalösung,
Nr. 3. 250 ccm destilliertes Wasser,
10 „ verdünnte Natronlauge.

Von neuem erhitzt und 1 Stunde lang stehen gelassen. Es trat keine Gelbfärbung mehr auf.

Die Stränge 1—3 wurden nach dem Auswaschen eingelegt in je 250 ccm destilliertes Wasser,
1 „ verdünnte Salzsäure,

1 Stunde lang in der Kälte. Dann gründlich ausgewaschen (bis zum Verschwinden der Cl′-Reaktion).

Kupferaufnahme für je 10 g Baumwolle:

1. entsprechend 3,33 ccm $\frac{n}{100}\,Na_2S_2O_3$ oder 0.33 ccm $\frac{n}{10}\,Na_2S_2O_3$
2. „ 3,36 „ $\frac{n}{100}\,Na_2S_2O_3$ „ 0,34 „ $\frac{n}{10}\,Na_2S_2O_3$
3. „ 3,39 „ $\frac{n}{100}\,Na_2S_2O_3$ „ 0,34 „ $\frac{n}{10}\,Na_2S_2O_3$.

Demnach wurde auch durch diese schwache alkalische Behandlung keine Änderung der Kupferaufnahme herbeigeführt.

Die Entfernung jener in verdünnten Alkalien löslichen Oxycellulosen scheint unwesentlich zu sein.

Versuch 10 zeigt die Kupferaufnahme der gleichen Baumwolle (von Versuch 9) nach Behandlung mit verdünnter Flußsäure. Nr. 1 und 3 wurden mit verdünnter Flußsäure behandelt:

200 ccm destilliertes Wasser,
3 g einer 25%igen Flußsäure

schwach erwärmt, nach 2 Stunden 100 ccm destilliertes Wasser zugegeben, 4 Stunden stehen gelassen, dann ausgewaschen.

Kupferaufnahme für je 10 g Baumwolle:

1. entsprechend 3,10 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder 0,31 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
2. „ 2,27 „ $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ „ 0,23 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Die Behandlung mit Flußsäure ist daher gleichfalls ohne besonderen Einfluß auf die Kupferaufnahme.

Von Strang Nr. 1 (von Versuch 10) wurde der Aschengehalt bestimmt.

Aschengehalt von Nr. 1: 9,9580 g lufttrockene Baumwolle ergaben 0,0010 g Asche.

Von Strang Nr. 3 wurde die „Kupferzahl" nach C. G. Schwalbe[1]) bestimmt. Zu diesem Zwecke mußte zuerst der Wassergehalt der Baumwolle ermittelt werden. Er wurde in einer besonderen Probe = 4,74 % gefunden.

2,7444 g lufttrockene Baumwolle wurden nach Vorschrift mit Fehlingscher Lösung behandelt. Sie ergaben reduziertes Kupfer, entsprechend 5,10 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Daher war die „Kupferzahl" des gereinigten gebleichten Makogarnes: **1,24.**

(Die Kupferzahl der ungereinigten gebleichten Baumwolle wurde gleichfalls bestimmt. Sie betrug 1,66.)

Es geht aus dieser Kupferzahl (1,24) hervor, daß die Cellulose außer den schon beschriebenen Verunreinigungen noch Abbauprodukte der Cellulose enthält.

Weiterhin wurde das Verhalten der gereinigten Makobaumwolle gegenüber ammoniakalischer Silberoxydlösung untersucht. Auch auf diesem Wege wurde gefunden, daß das Garn nicht reine Cellulose ist, sondern Spuren von Abbauprodukten enthalten muß.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt:

Die ammoniakalische Silberoxydlösung wurde durch Vermischen von 20 ccm $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung,
1 „ verdünnte $\frac{2n}{1}$ Natronlauge,
30 „ $\frac{2n}{1}$ Ammoniak

und Verdünnen der klaren Lösung mit destilliertem Wasser (ca. 100 ccm) hergestellt.

[1]) Berl. Ber. **40**, 1347 (1907).

Je $^1/_2$ g verschiedener Cellulosen wurde mit 5 ccm der ammoniakalischen Silberoxydlösung versetzt und im Wasserbade auf 50° erwärmt. (Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung der Silberlösung ein).

Es wurde folgendes Resultat erhalten:

	Art der Cellulose	Farbe der Silberlösung	Aussehen der betr. Cellulose
1.	Gebleichtes Makogarn (mit verdünnter Salzsäure und Alkohol gereinigt)	hellgelb	hellbraun
2.	Filtrierpapier von Schleicher und Schüll Nr. 589	(hell)gelb	hellbraun
3.	Hydratcellulose (aus Makogarn und starker Natronlauge hergestellt)	gelb	hellbraun
4.	Chemisch reine Verbandwatte	hellgelb	braun
5.	Gebleichtes Makogarn (vor der Reinigung)	gelb	braunschwarz
6.	Gewöhnliches Filtrierpapier	braungelb	braun
7.	Hydrocellulose	gelb (Silberspiegel)	schwarz

Es findet demnach auch nach der Reinigung der gebleichten Baumwolle (Makogarn) noch Reduktion der Silberoxydlösung statt, während sonst Silberlösung um so weniger reduziert wird, je reiner die angewandte Cellulose ist. Die Versuche ergaben im Dunkeln ausgeführt das gleiche Resultat.

Weiterhin sei angegeben, daß Oxycellulose, hergestellt durch längeres Kochen von gereinigter Baumwollcellulose mit 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung, die Silberlösung sofort reduzierte.

Der später erwähnte Baumwollsatin (eine sehr reine Art Baumwolle) zeigte dagegen ein äußerst geringes Reduktionsvermögen gegenüber ammoniakalischer Silberoxydlösung.

Das Verhalten der Cellulose zur Silberlösung entspricht demnach im allgemeinen ihrem Verhalten zu Fehlingscher Lösung.

Da chemisch reiner Baumwolle kein Reduktionsvermögen zukommt, so deutete das Verhalten des gereinigten gebleichten Makogarnes zu Fehlingscher Lösung wie zu Silberoxyd-

ammoniaklösung darauf hin, daß nach all den angewandten Reinigungsmethoden die Baumwolle noch nicht rein war. Als letzte Verunreinigungen kamen Abbauprodukte der Cellulose, nämlich Oxycellulosen und Hydrocellulosen in Betracht. Es mußte nun untersucht werden, ob jene Cellulosederivate an der letzten Kupferaufnahme schuld sein könnten. Traf dies nur für eine der beiden Gruppen (Oxycellulosen oder Hydrocellulosen) zu, so mußte der Nachweis erbracht werden, daß gerade das betreffende Abbauprodukt auch tatsächlich auf der Cellulose vorhanden war. Eine bestimmte Oxycellulose vermag nun Kupfer zu binden. Dies geht aus den Arbeiten von G. Witz[1]) hervor. Da das Makogarn mit Chlorkalk gebleicht worden war, waren die Bedingungen zu ihrer Entstehung gegeben. Wegen ihrer außerordentlichen Beständigkeit und Unlöslichkeit war ihre Anwesenheit, wenn auch nur in Spuren, auf der Baumwolle auch nach der oben geschilderten Methode der Reinigung sehr wahrscheinlich. Verursachte sie nun die letzte Aufnahme von Kupfer, so mußte nach ihrer Entfernung die Baumwolle nicht mehr imstande sein, Kupfer zu binden. Dieses Beweisverfahren konnte jedoch leicht an der Widerstandsfähigkeit der Oxycellulose scheitern. Jedenfalls mußten hierzu stärkere Mittel, Salze oder Säuren höherer Konzentration angewandt werden. Da jedoch bei dieser Behandlung eine Hydratisierung bezw. Hydrolysierung der Cellulose eintritt, war es notwendig das Verhalten der Hydratcellulose einerseits und der Hydrocellulose anderseits zu verdünnten Kupfersulfatlösungen festzustellen. Bei dieser Gelegenheit wurde auch untersucht, ob die Baumwolle und die Hydratcellulose ein „Adsorptionsvermögen“ gegenüber Kupfersalzen zeigen.

h) Verhalten der Hydratcellulose zu verdünnter Kupfersulfatlösung. Adsorptionsvermögen?

Die gebleichte Makobaumwolle enthält keine Hydratcellulose, denn sie gibt mit Jodjodkaliumlösung und nachfolgendem Auswaschen mit Wasser nicht die geringste Blaufärbung.[2])

[1]) G. Witz, Bull. de la Soc. industr. de Rouen, 1882, S. 416; 1883, S. 120.

[2]) H. Lange, Chemikerztg. 1903, S. 735.

Meine Versuche mit Hydratcellulose ergaben folgendes:

Mercerisierte Baumwolle, sogen. Hydratcellulose, wurde durch Einwirkung starker Natronlauge auf gereinigte gebleichte Baumwolle in der Kälte hergestellt. Sie nahm keineswegs mehr Kupfer auf wie die ursprüngliche gereinigte Baumwolle, eher weniger. Auch wurde hier festgestellt, daß weder Cellulose noch Hydratcellulose Salzsäure aus verdünnten Lösungen zu fixieren vermögen (s. Versuch 11).

Weiterhin wurden einige Versuche über das Adsorptionsvermögen[1]) der Cellulose gegenüber Kupfersulfatlösung bezw. Kupferacetatlösung angeschlossen. Es stellte sich heraus, daß eine Adsorption im Schellensschen Sinne bei diesen Salzen nicht stattfand. Dagegen schien sie eine geringe Menge Wasser aus Kupfersulfatlösung aufzunehmen (Versuche 12 und 13).

Versuch 11. 4 Stränge gebleichte Baumwolle zu je 5 g wurden nach der Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure und Extraktion mit Alkohol in starke, ca. 20%ige Natronlauge eingelegt und 24 Stunden lang in der Kälte darin belassen. Danach wurde die Baumwolle, die stark gequollen und verkürzt war, gründlich ausgewaschen, mit wenig Salzsäure abgesäuert und mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen, bis das Filtrat vollkommen chlorfrei ablief. Das Absäuern mit Salzsäure wurde vorgenommen, weildie angewandte Natronlauge geringe Mengen Eisen enthielt.

Um zu sehen, ob die entstandene Hydratcellulose Salzsäure zurückzuhalten vermochte, wurden die Stränge nach dem Auswaschen in sehr verdünnte chemisch reine Natronlauge eingelegt:

300 ccm destilliertes Wasser
10 „ doppelt normale Natronlauge.

Es wurde das aus metallischem Natrium hergestellte Ätznatron von Kahlbaum verwendet. In dieser verdünnten Natronlauge wurden die Stränge einige Zeit erwärmt, dann abgesaugt und ausgewaschen. Die Natronlauge läßt sich, wie bekannt, durch Auswaschen vollkommen von der Baumwolle entfernen. Im Filtrat ließ sich kein Chlor nachweisen.

[1]) S. Schellens, Inaug.-Diss., Straßburg i. E. 1905, S. 37.

Kupferaufnahme:

für 2 Stränge 3,04 ccm $\frac{n}{100}$ bezw. 0,30 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für ursprünglich 10 g Baumwolle,

für 2 Stränge 3,29 ccm $\frac{n}{100}$ bezw. 0,33 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für ursprünglich 10 g Baumwolle.

Die Cellulose[1]) fixiert ebensowenig Salzsäure wie die Hydratcellulose. Gereinigte gebleichte Baumwolle (10 g) wurde nach der Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure in

150 ccm destilliertes Wasser und

10 „ doppelt normale chemisch reine Natronlauge

eingelegt und erwärmt. Die Lösung wurde abgesaugt und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure gab Silbernitrat keine Reaktion.

Versuch 12. Die in Versuch 11 beschriebenen 4 mercerisierten Stränge wurden in lufttrockenem Zustande in eine verdünnte Kupfersulfatlösung eingelegt. Es wurde festgestellt, ob eine Änderung der Konzentration der Lösung stattfand.

2,5 g kristallisiertes Kupfersulfat wurden zu 1 Liter mit destilliertem Wasser gelöst. Dieser Lösung wurden 4 mal je 100 ccm zur Kupfer- und Schwefelsäurebestimmung entnommen. In die übrig gebliebenen 600 ccm wurden jene 4 Stränge eingetragen und 2 Tage bei Zimmertemperatur verschlossen stehen gelassen. Darauf wurde von neuem der Kupfer- und Schwefelsäuregehalt der Lösung festgestellt.

Gehalt der Kupfersulfatlösung in 100 ccm:

Vor der Behandlung Kupfer ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	vor der Behandlung SO_4 g	nach 2tägiger Behandlung Kupfer ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	nach 2tägiger Behandlung SO_4 g
10,03	0,0959	10,05	0,0982
10,08	0,0990	10,02	0,0979

Da demnach der Gehalt der Lösung der gleiche blieb, trotzdem, wie unten nachgewiesen, Kupfer entsprechend 0,6 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ fixiert wurde, so mußte auch Wasser von der Baum-

[1]) Vergl. auch L. Vignon et L. Mollard, Partage des acides entre les textiles et l'eau. Bull. de la Soc. Chim. III, **35**, 1304 (1906).

wolle aufgenommen worden sein. Andernfalls hätten 9,9 ccm anstatt 10,05 und 10,02 ccm gefunden werden müssen.

Die 4 Stränge wurden sorgfältig ausgewaschen und das von ihnen aufgenommene Kupfer bestimmt:

Kupferaufnahme für 4 Stränge entsprechend 0,62 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ also für ursprüngliche 10 g Baumwolle 0,31 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Versuch 13. Die gleichen 4 mercerisierten Baumwollstränge wurden noch nicht vollkommen lufttrocken in eine verdünnte Kupferacetatlösung eingelegt und festgestellt, ob die Konzentration der Lösung verändert wurde.

Es wurde 1 Liter $\frac{1}{100}$ normale Kupferacetatlösung hergestellt und 2 mal je 100 ccm zur Bestimmung des Kupfergehaltes entnommen. In die restierenden 800 ccm wurden die 4 Stränge mercerisierte Baumwolle eingetragen und 4 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Gehalt der Kupferacetatlösung an Kupfer in 100 ccm:

Vor der Behandlung ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	nach 4tägiger Behandlung ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
9,95	9,80
9,95	9,85

Der Gehalt an Kupfer ist demnach um eine geringe Menge gesunken. Diese Differenz (8 • 0,1 ccm $\frac{n}{10}$) entspricht jedoch der von der Baumwolle unauswaschbar fixierten Menge an Kupfer.

Kupferaufnahme der 4 Stränge, entsprechend: 8,97 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder für ursprünglich 10 g Baumwolle 0,45 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Die Baumwolle nahm in diesem Falle kein Wasser auf. Jedenfalls ist für die „negative Adsorption“ der Feuchtigkeitsgehalt der angewandten Baumwolle ausschlaggebend.

i) Adsorptionsvermögen der Cellulose.

Gereinigte gebleichte Makobaumwolle wurde in verdünnte Kupfersulfat- bezw. Kupferacetatlösung eingelegt. Die Lösungen waren in bezug auf ihren Gehalt an Kupfer ca. 1 %ig. 4 g Kupfersulfat (bez. 3 g Kupferacetat) wurden in destilliertem Wasser

zu je 100,0 ccm gelöst. Der Kupfergehalt dieser Lösungen wurde vor dem Einlegen der Baumwolle und einige Tage danach bestimmt. (Versuche 14 und 15).

Versuch 14. 1,75 g Baumwolle wurden in die Kupfersulfatlösung eingelegt. Kupfergehalt in 10 ccm der 4%igen Kupfersulfatlösung:

Vor dem Einlegen der Baumwolle ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	Nach dem Einlegen der Baumwolle nach 3 Tagen ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	nach 10 Tagen ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
16,23	16,26	16,22
16,12	16,14	16,15
16,25		

Versuch 15. 1,95 g Baumwolle wurden in die Kupferacetatlösung eingelegt.

Kupfergehalt in 10 ccm der 3%igen Kupferacetatlösung:

Vor dem Einlegen der Baumwolle ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	Nach dem Einlegen der Baumwolle nach 3 Tagen ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	nach 6 Tagen ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
14,79	14,78	14,85
14,76	14,78	14,65
14,81		

Eine Veränderung der Konzentration, die auf eine Adsorption von Kupfersulfat oder Kupferacetat durch die Baumwolle hätte schließen lassen, trat also nicht ein.

k) Kupferaufnahme der Hydrocellulosen.

Hydrocellulosen nennt man Derivate der Cellulose, welche durch Einwirkung von Säuren auf die Cellulose entstehen. Es wurde untersucht, ob ihre Gegenwart auf der Baumwolle von Einfluß auf die Größe der Kupferaufnahme ist.

Versuch 16. 6 Stränge gebleichte Baumwolle wurden mit sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt, danach durch Extraktion mit Alkohol gereinigt. Je zwei Stränge wogen lufttrocken:

a) 10,4 g b) 10,4 g c) 10,4 g.

Die Stränge b und c wurden mit 10 %iger Schwefelsäure getränkt, abgepreßt und 1 Tag lang an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Es sollte auf diese Weise eine kleine Menge Hydrocellulose auf den Strängen erzeugt werden. Dann wurden die Stränge sorgfältig mit heißem destillierten Wasser ausgewaschen, bis im Filtrate keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden konnte.

Die Stränge a erfuhren keine Behandlung mit Säure, sondern dienten zum Vergleich.

Kupferaufnahme:

bei a entsprechend 5,36 ccm $\frac{n}{100}$ bez. 0,54 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für 10 g Baumwolle,

„ b „ 3,85 „ $\frac{n}{100}$ „ 0,39 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für 10 g Baumwolle,

„ c „ 3,77 „ $\frac{n}{100}$ „ 0,38 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für 10 g Baumwolle.

a zeigte die Kupferaufnahme, die der gebleichten Makobaumwolle nach der Reinigung mit sehr verdünnter Salzsäure und Extraktion mit Alkohol zukam; b und c lassen ersehen, daß die Kupferaufnahme durch gelinde Behandlung mit Schwefelsäure verringert wird.

Versuch 17. Dis Stränge b und c wurden nun stärker hydrolysiert und zu diesem Zwecke mit 5 %iger Schwefelsäure getränkt, abgepreßt und 3 Tage lang an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Baumwolle war brüchig geworden. c wurde dann noch 8 Stunden im Vakuumexsikkator getrocknet. Hierauf wurde wieder bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion im Filtrate ausgewaschen.

Kupferaufnahme:

bei b entsprechend 3,50 ccm $\frac{n}{100}$ oder 0,35 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für ursprünglich 10 g Baumwolle,

bei c entsprechend 6.20 ccm $\frac{n}{100}$ oder 0,62 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für ursprünglich 10 g Baumwolle.

Während die Kupferaufnahme bei b trotz der erneuten Schwefelsäurebehandlung gleich blieb, stieg sie bei c. c war jedoch infolge der Behandlung im Vakuum energischer angegriffen worden.

Versuch 18. b und c wurden von neuem mit 3% iger Schwefelsäure getränkt, abgepreßt und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure 1 Tag lang getrocknet. b wird nach dieser Behandlung noch im verschlossenen Glase 2 Stunden auf 60° erhitzt. Danach wurde wieder ausgewaschen usw.

Kupferaufnahme:

bei b entsprechend 5,30 ccm $\frac{n}{100}$ oder 0,53 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für ursprünglich 10 g Baumwolle,

bei c entsprechend 6,30 ccm $\frac{n}{100}$ oder 0,63 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für ursprünglich 10 g Baumwolle.

b wurde getrocknet, es wog im lufttrocknen Zustande noch 9,3 g und wurde dann bei Luftzutritt 2 Stunden lang im Thermostaten auf 80° erhitzt. Nach dieser Behandlung betrug die Kupferaufnahme:

bei b entsprechend 3,21 ccm $\frac{n}{100}$ oder 0,32 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für ursprünglich 10 g Baumwolle.

Den Versuchen 16, 17, 18 zufolge vermochte die Gegenwart von Hydrocellulose auf die Baumwolle unter Umständen eine Erhöhung der Kupferaufnahme zu bewirken. Da diese Erhöhung jedoch selbst nach starker Einwirkung der Schwefelsäure (s. Versuch 18) nur auf 0,6 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für ca. 10 g Baumwolle stieg, während bei schwächerer Einwirkung sogar eine Verringerung der Kupferaufnahme stattfand (s. Versuch 16), so mußte angenommen werden, daß die geringen Mengen von Hydrocellulosen, die das gereinigte Makogarn enthält, nicht schuld an der trotz möglichst weit getriebener Reinigung immer noch nachweisbaren Aufnahme von Kupfer waren.

Auch Versuch 21 (s. unten) bestätigt, daß Hydrocellulosen nicht imstande sind, Kupfer zu fixieren. Es liegt daher nahe, die Erhöhung der Kupferaufnahme in den Versuchen 17 und 18 der besonderen Behandlung der Cellulose im Vakuum mit Schwefelsäure zuzuschreiben.

Bemerkung zur Herstellung der Hydrocellulose.

Bei der Herstellung von Hydrocellulose wurde, wie oben erwähnt, eine Behandlung im Vakuum angewandt. Zur Erklärung dieses Vorgehens sei folgendes angegeben:

Bei der Einwirkung von Säuren auf Cellulose entstehen verschiedenartige Produkte, deren Natur noch wenig aufgeklärt ist. Zu diesen gehören die sogenannten Hydrocellulosen.[1]) Für ihre Entstehung ist die gleichzeitige Anwesenheit von Cellulose, Säure und Wasser notwendig. Die Säure kann durch Auswaschen mit Wasser von den entstandenen Hydrocellulosen vollständig wieder entfernt werden. Die Hydrocellulosen selbst stellen im Gegensatz zu Cellulose ein leicht zerreibliches Pulver dar und besitzen Reduktionsvermögen.[2]) Sie haben im Vergleich zu Cellulose Wasser aufgenommen.[3])

Zur Darstellung der Hydrocellulosen benutzt man entweder mäßig konzentrierte Säuren oder verdünnte Säuren (wie 3%ige Schwefelsäure). Im letzteren Falle tränkt man die Cellulose mit der verdünnten Säure, preßt ab und trocknet an der Luft. Bei diesem Trocknen findet eine Konzentration der Säure auf der Cellulose statt. Die nun folgende Einwirkung der konzentrierteren Säure auf die Cellulose (Esterbildung?) kann durch Temperaturerhöhung (z. B. Erhitzen auf ca. 70° 3 Stunden lang im verschlossenen Glase) beschleunigt werden. Die vorhergehende Konzentrierung der verdünnten Säure durch Verhängen an der Luft ist wesentlich, da hierdurch der Verlauf der Reaktion erheblich beschleunigt wird. Einige Versuche nämlich, bei denen die Konzentrierung der Säure auf der Cellulose durch Trocknen im Vakuumexsikkator bewirkt wurde, erwiesen dies. Es gelang durch Anwendung des Vakuums, die mit verdünnter Säure imprägnierte Cellulose ohne Erhöhung der Temperatur in erheblich kürzerer Zeit als durch Verhängen an der Luft in den charakteristischen, leicht zerreiblichen Zustand überzuführen.

Tränkt man Cellulose mit 3%iger Schwefelsäure, preßt ab und erhitzt auf 70° 2 Stunden lang, so wird die Faser geschwächt; sie wird noch mehr geschwächt, wenn sie vor dem Erhitzen 1 Tag lang an der Luft getrocknet wurde. Trocknet man aber anstatt an der Luft im Vakuumexsikkator, so wird

[1]) Aimée Girard, Ann. chim. phys. [5], **24,** 337 (1881).

[2]) C. G. Schwalbe, Zur Kenntnis der Hydrocellulosen, Berl. Ber. **40,** 4523 (1907).

[3]) Ost, Z. f. angew. Ch. **19,** 993 (1906).

in der gleichen Zeit die Cellulose morsch und zerreiblich, auch ohne nachfolgendes Erhitzen. Wendet man dagegen Hydratcellulose (mercerisierte Baumwolle, hergestellt durch mehrstündiges Behandeln von Baumwolle mit starker Natronlauge in der Kälte) an, so zeigt es sich, daß diese vermutlich infolge ihres höheren Wassergehaltes der Einwirkung der Säure längere Zeit widersteht.

Tränkt man Cellulose mit 10%iger Schwefelsäure, und läßt einen Teil an der Luft trocknen, einen Teil im Vakuumexsikkator, so ist nach 1 Tag in beiden Fällen eine deutliche Schwächung der Faser eingetreten, in letzterem Falle ist diese jedoch bedeutend intensiver als in ersterem Falle.

Noch mehr läßt sich diese Reaktion beschleunigen, wenn man anstatt wässriger Schwefelsäure alkoholische Schwefelsäure anwendet. Der Alkohol verdampft im Vakuumexsikkator rascher als Wasser. Tränkt man die Cellulose z. B. mit 10%iger alkoholischer Schwefelsäure, preßt ab und trocknet im Vakuumexsikkator, so ist bereits nach 5 Stunden die Cellulose vollkommen brüchig geworden. Wendet man noch stärkere Schwefelsäure an, so wird die Cellulose nach längerem Verweilen im Vakuum erst klebrig, dann durchscheinend und zerfließt schließlich zu einer zähflüssigen Masse. Mit Wasser zusammengebracht tritt Zersetzung dieser zähen Lösung ein: es scheidet sich Hydrocellulose (?) ab. Es sei noch angegeben, daß zu diesen Versuchen stets die gebleichte Makobaumwolle verwendet wurde und zwar zu jedem Versuch 0,2—0,5 g.

l) Weitere Versuche zur Reinigung des gebleichten Makogarnes.

Die in den vorstehenden Abschnitten mitgeteilten Versuche hatten ergeben, daß weder Hydratcellulose (mercerisierte Baumwolle) noch Hydrocellulose imstande sind, Kupfer aus Kupfersulfatlösung zu fixieren. Es kam daher für die letzte Kupferaufnahme des Makogarnes noch die von G. Witz beschriebene Oxycellulose in Betracht. Zu ihrer Entfernung wurden folgende Versuche gemacht: (Versuche 20—22; Versuch 19 zeigt die Vorreinigung der Baumwolle).

Versuch 19. 14 Stränge gebleichte Baumwolle wurden in

1400 ccm destilliertes Wasser und
28 ccm doppeltnormale Salzsäure

eingelegt.

Die Stränge blieben 5 Tage lang in der Kälte in der Lösung liegen. Hierauf wurden sie mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

a) 8 Stränge wurden mit Alkohol im Soxhletschen Apparat extrahiert.

b) 6 Stränge wurden in 500 ccm destilliertem Wasser und 25 ccm doppeltnormaler Natronlauge $^1/_4$ Stunde lang gekocht, abgesaugt, ausgewaschen und von neuem mit frischer gleich starker Natronlauge $^1/_2$ Stunde lang gekocht.

Alle Stränge wurden ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Stränge wurden zu je zweien gewogen und ihre Kupferaufnahme bestimmt.

	Baumwolle g	Art der Reinigung	Kupferaufnahme ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$	oder für 10 g Baumwolle ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
a_1	10,0	Salzsäure und Alkohol	6,14	0,61
a_2	9,9	„ „ „	6,00	0,61
a_3	9,9	„ „ „	5,77	0,60
a_4	9,8	„ „ „	6,03	0,62
b_1	9,5	„ „ Natronlauge	5,47	0,58
b_2	9,7	„ „ „	6,34	0,65
b_3	ca. 10,0	„ „ „	5,83	0,58

Wie man sieht, liefern beide Reinigungsmethoden das gleiche Resultat. Diese Stränge wurden dann weiter gereinigt und zwar

a_1 und a_2 mit Kalk (Versuch 20)
a_3 und a_4 „ 5%iger Schwefelsäure usw. (Versuch 21)
b_1 und b_2 „ $\frac{2n}{1}$ Natronlauge usw. (Versuch 22).

Weiterbehandlung der Stränge a_1 und a_2.

Versuch 20. Dieser Versuch zeigt die Kupferaufnahme der gereinigten Baumwolle nach Behandlung mit Kalkwasser.

Die Stränge a_1 und a_2 wogen zusammen 19,9 g im lufttrocknen Zustande. Ihre Kupferaufnahme betrug insgesamt 12,14 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$. Sie wurden mit

550 ccm destilliertem Wasser
10 g Kalk

am Rückflußkühler $1^1/_2$ Stunden lang gekocht, dann sorgfältig ausgewaschen, mit stark verdünnter Salzsäure abgesäuert, in

400 ccm destilliertem Wasser
20 ccm doppelt normaler Salzsäure

bis auf 50° erhitzt und 1 Stunde erkalten gelassen; dann ausgewaschen und mit destilliertem Wasser ausgekocht.

Kupferaufnahme: für 4 Stränge 6,62 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$, d. i. für 10 g Baumwolle 0,33 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Weiterbehandlung der Stränge a_3 und a_4.

Versuch 21 zeigt die Kupferaufnahme der Baumwolle nach Behandlung mit 5%iger Schwefelsäure. Die Stränge 6 und 7 wogen zusammen 19,7 g. Ihre Kupferaufnahme entsprach insgesamt 11,8 ccm $\frac{n}{100}$.

Sie wurden der Reihe nach

α) mit 400 ccm 5%iger Schwefelsäure 3 Stunden lang auf 70—90° erhitzt und danach ausgewaschen. Die Baumwolle war brüchig geworden („Hydrocellulose"),

β) in 400 ccm 10%iger Sodalösung (Kristallsoda) $^1/_2$ Stunde lang auf 70° erhitzt,

γ) ausgewaschen und mit $^1/_2$ Liter destilliertem Wasser ausgekocht.

Danach wurde die Kupferaufnahme bestimmt zu 5,68 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ für 4 Stränge.

Die Baumwolle wog nach dieser Behandlung im lufttrocknen Zustande 18,5 g, hatte demnach etwas an Gewicht abgenommen. Die Kupferaufnahme für 10 g Baumwolle entspricht daher 0,31 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Versuch 22. Dieser Versuch zeigt die Kupferaufnahme nach Reinigung mit 80%iger Natronlauge.

Weiterbehandlung der Stränge b_1 und b_2.

Die Stränge b_1 und b_2 wogen zusammen 19,2 g in lufttrockenem Zustande. Ihre Kupferaufnahme betrug insgesamt **11,81** ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$.

α) Sie wurden mit 400 ccm 8%iger Natronlauge auf 80° erhitzt. Die Lösung färbte sich hellgelb. Sie wurde ausgewaschen und in

400 ccm destilliertes Wasser,
20 „ doppeltnormale Salzsäure

in der Kälte eingelegt, dann ausgewaschen und mit destilliertem Wasser ausgekocht.

Kupferaufnahme: Für 4 Stränge, entsprechend **4,95** ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder für 10,0 g Baumwolle 0,25 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

β) Erneute Behandlung der Stränge mit 8%iger Natronlauge 2 Stunden lang bei 70°. Die Lösung färbte sich hellgelb. Weitere Behandlung wie unter I angegeben.

Kupferaufnahme: Für 4 Stränge, entsprechend **3,96** ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder für 10 g Baumwolle 0,20 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

γ) Die Stränge wurden der Reihe nach mit Alkohol, Äther, Alkohol extrahiert. Nach dem Auswaschen wurden sie 3mal mit je 500 ccm destilliertem Wasser ausgekocht.

Kupferaufnahme: Für 4 Stränge, entsprechend **3,48** ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder für 10 g Baumwolle 0,17 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

δ) Von neuem wiederholt mit destilliertem Wasser ausgekocht.

Kupferaufnahme: Für 4 Stränge, entsprechend **2,61** ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder für ursprünglich 10 g Baumwolle 0,13 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Wie man sieht, ist nach dieser Reinigung die Kupferaufnahme äußerst gering, nämlich gleich 0,008%, bezogen auf lufttrockene Baumwolle.

Durch diese Behandlung mit stärkerer Natronlauge wurden auf jeden Fall die in Alkalien löslichen Oxycellulosen von der Baumwolle entfernt, weiterhin auch die geringen Mengen von natürlichem Farbstoff, den das Makogarn noch besaß. Denn wie besondere Versuche zeigten, gelingt es durch andauerndes Kochen mit (selbst sehr) verdünnter Natronlauge ungebleichte Baumwolle allmählich zu bleichen.

m) Oxycellulose als Ursache der letzten Kupferaufnahme?

Die Tatsache, daß die Kupferaufnahme keine konstante Größe ist, sondern je nach der Reinigungsmethode wechselt, spricht dafür, für die sehr geringe Kupferaufnahme nicht die Cellulose selbst oder ihren physikalischen (kolloiden) Zustand (um so weniger, da eine „Adsorption" von Kupfersulfat aus verdünnter Kupfersulfatlösung gar nicht stattfindet), sondern Verunreinigungen verantwortlich zu machen. Die äußerst schwierige Entfernung dieser letzten Verunreinigung weist auf die so unlösliche und widerstandsfähige Oxycellulose von G. Witz hin. Da ihre vollständige Entfernung von der Cellulose nicht gelang, so wurden noch einige Versuche ausgeführt, die in ihrer Art geeignet schienen, einen Einblick in den Vorgang zu gewähren, der sich bei der Aufnahme der letzten geringen Kupfermengen abspielt (Versuche 23, 24 und 25).

Zusatz von Natriumacetat beim Verkupfern.

Aus verdünnter Kupferacetatlösung nahm die Baumwolle etwas mehr Kupfer auf wie aus verdünnter Kupfersulfatlösung (s. Versuch 13, S. 83). Es wurde nun untersucht, ob eine Erhöhung der Kupferaufnahme auch durch Zusatz von Natriumacetat zu verdünnter Kupfersulfatlösung herbeigeführt werden könne.

Versuch 23. 4 Stränge gebleichte Baumwolle wurden mit sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt und dann mit Alkohol extrahiert.

Die Stränge wurden „verkupfert".

a) 2 Stränge (10,4 g) wurden in der Kälte über Nacht in 400 ccm destilliertes Wasser und 5 ccm $\frac{1}{10}$ normale Kupfersulfatlösung eingelegt.

b) 2 Stränge (10,4 g) wurden wie bei a, aber unter Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Natriumacetatlösung „verkupfert".

Kupferaufnahme: für je 10 g Baumwolle,

a) entsprechend 5,36 ccm $\frac{n}{100}$ oder 0,54 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

b) „ 7,00 „ „ „ 0,70 „ „ $Na_2S_2O_3$.

Mithin nahm, wie zu erwarten war, die Kupferaufnahme infolge Zusatz von Natriumacetat um einen geringen Betrag zu,

nämlich 0,16 ccm $\frac{n}{10}$ für 10 g Baumwolle. Ungefähr den gleichen Mehrbetrag nahm auch die Hydratcellulose (s. S. 83 Versuch 13) aus Kupferacetatlösung gegenüber Kupfersulfatlösung auf, für 10 g (2 Stränge) umgerechnet 0,14 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Versuch 24 wurde ausgeführt, um festzustellen, ob gereinigte Baumwolle bei wiederholter Einwirkung von Kupfersulfat eine erhebliche Zunahme des Kupfergehaltes zeigen würde. Zu diesem Versuch wurden die mit Kalkwasser usw. gereinigten vier Stränge von Versuch 20 angewandt. Sie besaßen eine Kupferaufnahme entsprechend 0,33 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für 10 g Baumwolle.

Die Stränge wurden zu je zweien (10 g) in je
300 ccm destilliertes Wasser,
5 „ $\frac{1}{10}$ normale Kupfersulfatlösung
1 Tag lang in der Kälte eingelegt. Dann wurden die Stränge ausgewaschen und von neuem in frischer Kupfersulfatlösung in der gleichen Weise behandelt. Diese Operation wurde im ganzen 4 mal wiederholt.

Kupferaufnahme: 4,65 ccm $\frac{n}{100}$ } für je 2 Stränge,
4,75 ccm $\frac{n}{100}$ }
demnach für 10 g Baumwolle entsprechend
0,47 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Versuch 25. Versuch 25 ist analog Versuch 24, nur daß mit Kupferacetatlösungen gearbeitet wurde.

Die Stränge von Versuch 24 wurden 4 mal mit immer wieder erneuter Kupferacetatlösung behandelt (300 ccm destilliertes Wasser, 5 ccm $\frac{1}{10}$ normale Kupferacetatlösung).

Kupferaufnahme: 6,42 ccm $\frac{n}{100}$ } für je 2 Stränge,
6,25 ccm $\frac{n}{100}$ }
demnach für 10 g Baumwolle entsprechend
0,63 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Die Versuche 24 und 25 lassen erkennen, daß die bereits „verkupferten“ Stränge aus neuer Lösung noch eine Kleinigkeit mehr Kupfer aufzunehmen vermögen. Um zu sehen, wie viel die Stränge nach dieser Behandlung bei einmaligem Verkupfern aus Kupfersulfatlösung an Kupfer aufnahmen, wurden sie einer gewöhnlichen einmaligen „Verkupferung“ unterzogen.

Kupferaufnahme: für 2 Stränge 2,89 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$
2,88 „ „ „
demnach für 10 g Baumwolle 0,29 „ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Die Aufnahme von Kupfer ist somit innerhalb der Fehlergrenzen gleich der, welche bei Versuch 20 gefunden wurde (0,33 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ für 10 g Baumwolle).

Versuch 26. Auf Grund der gewonnenen Kenntnisse wurden schließlich noch einige Reinigungsversuche mit möglichst einfachen Mitteln und technischen Reagenzien gemacht. Es wurde soweit als tunlich Leitungswasser an Stelle des destillierten Wassers genommen und die Zahl der Operationen möglichst beschränkt. Es wurden 8 Baumwollstränge in folgender Weise gereinigt:

Je 4 Stränge (19,6 g) wurden

1. in $^1/_2$ l Leitungswasser
10 ccm doppeltnormaler Salzsäure

$^3/_4$ Stunden lang auf 80° erhitzt, dann abgesaugt;

2. in 300 ccm doppeltnormaler Natronlauge auf 90—100° erhitzt; das verdampfende Wasser wurde von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Nach $2^1/_2$ Stunden abgesaugt;

3. wie unter 2: 2 Stunden lang auf 90° erhitzt. Dann wurden die Stränge ausgewaschen;

4. wie unter 1 auf 80° $^1/_2$ Stunde lang erhitzt;

5. abgesaugt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Mit 400 ccm destilliertem Wasser $^3/_4$ Stunden gekocht, abgesaugt und von neuem mit 400 ccm destilliertem Wasser 3 Stunden lang unter zeitweiser Erneuerung des verdampften Wassers ausgekocht.

Kupferaufnahme: für je 2 Stränge (9—10 g)

entspr. 2,27 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ demnach für ca. 10 g Baumw. 0,23 ccm $\frac{n}{10}$
„ 2,37 „ „ „ „ „ „ 10 g „ 0,24 „ „
„ 2,42 „ „ „ „ „ „ 10 g „ 0,24 „ „
„ 2,47 „ „ „ „ „ „ 10 g „ 0,25 „ „

Wie man sieht, gelangt man auf diesem Wege zu einer Cellulose, deren Kupferaufnahme fast ebenso gering ist, wie die der mit allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln gereinigten.

n) Versuche zur Reinigung ungebleichter Baumwolle.

Diese Versuche seien nur kurz besprochen. Um die Entstehung von Oxycellulose beim Bleichen der Baumwolle zu vermeiden, wurde versucht, die natürlichen Farbstoffe ungebleichten Makogarnes durch Reduktionsmittel zu entfernen (schweflige Säure, Zinnchlorür, Titanchlorür usw.) Diese Versuche schlugen fehl. Nur mit Zink und schwefliger Säure wurde einige Aufhellung der Farbe erhalten.

Die natürlichen Farbstoffe mußten deshalb durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd beseitigt werden. Hierbei war jedoch die Bildung einer geringen Menge von Oxycellulose nicht ausgeschlossen. Die Versuche lieferten daher auch nur Baumwolle, welche ungefähr die gleiche „Kupferaufnahme“ besaß, wie das gebleichte Makogarn der früheren Versuche nach der Reinigung.

Folgender Versuch läßt deutlich erkennen, wie je nach dem Grade des Bleichens die „Kupferaufnahme“ der Baumwolle zunächst sinkt infolge der zunehmenden Entfernung der natürlichen Farbstoffe usw., um schließlich wieder zu steigen infolge Überbleichen (Entstehung von Oxycellulose).

Ungebleichtes Makogarn (20 Stränge à 5 g) wurde zunächst mit Alkohol im Soxhletschen Apparat extrahiert, dann mit destilliertem Wasser gespült und in sehr verdünnte Salzsäure (12 ccm $\frac{2\,n}{1}$ Salzsäure auf 1 l Wasser) 24 Stunden bei Zimmertemperatur eingelegt. Hierauf wurde die Baumwolle von neuem mit destilliertem Wasser gespült, mit Alkohol extrahiert und wieder mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

Ein Teil der Stränge wurde gebleicht.

Je 5 Stränge wurden eingelegt in

1. 250 ccm Wasserstoffsuperoxyd[1]) + 250 ccm destilliertes Wasser,
2. 300 ccm Wasserstoffsuperoxyd,
3. 500 „ „

und 3 Tage in der Kälte stehen gelassen. Die Stränge Nr. 3 waren am stärksten gebleicht. Es rührte dies wahrscheinlich davon her, daß diese Stränge öfter in der Bleichflüssigkeit

[1]) Wie bereits angegeben, wurde stets sogen. „Wasserstoffsuperoxyd med“ (3 Gew.-% = 10 Vol.-% Sauerstoff) von Kahlbaum angewandt.

umgezogen wurden wie die Stränge Nr. 2. Die Bleichflüssigkeiten wurden wiederholt erneut. Nach 12 Tagen waren die Stränge Nr. 3 blendend, fast bläulich, weiß. Die Stränge Nr. 2 besaßen noch einen schwachen Gelbstich, die Stränge Nr. 1 einen sehr deutlichen Gelbstich.

Alle Stränge wurden ausgewaschen und mit Alkohol im Soxhletschen Apparat 10 Stunden lang extrahiert. Nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser wurde die Kupferaufnahme dieser verschieden stark gebleichten Stränge bestimmt. Hinzugenommen wurde auch ungebleichte Baumwolle, die nur gereinigt, aber nicht gebleicht worden war.

Kupferaufnahme: für je 10 g Baumwolle.

Gereinigtes ungebleichtes Makogarn:

größer als 14 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder 1,4 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Baumwolle Nr. 1, schwach gebleicht:

5,23; 6,43 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder 0,58 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Baumwolle Nr. 2, stärker gebleicht:

3,79; 3,80 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder 0,38 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_3O_3$.

Baumwolle Nr. 3a, vollkommen weiß:

4,33; 4,34 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder 0,43 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Baumwolle Nr. 3b, Baumwolle Nr. 3a stärker überbleicht:

8,85 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ oder 0,9 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
für ursprünglich 10 g Baumwolle.

Die Stränge Nr. 3a waren wohl bereits in geringem Maße „überbleicht" und fixierten deshalb wieder eine etwas größere Menge Kupfer.

o) Kupferaufnahme von Baumwollsatin.

Nach C. G. Schwalbe besitzt gebleichter Baumwollsatin das geringste Reduktionsvermögen und wird von ihm deshalb als die reinste Form der im Handel erhältlichen Baumwollcellulose angesprochen. Ich habe daher die „Kupferaufnahme" von Baumwollsatin bestimmt. Der Satin wurde zuerst mit destilliertem Wasser ausgekocht und dann „verkupfert".

I. Die Kupferaufnahme von

9,6 g lufttrocknem Baumwollsatin entsprach 2,93 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$

16,2 g „ „ „ 4,87 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$

oder umgerechnet für 10 g Baumwollsatin 0,30 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Die Kupferaufnahme des Baumwollsatins ist daher bereits ohne besondere Reinigung außerordentlich gering.

II. 2 Stücke Baumwollsatin im Gewichte von 12,15 g und 13,7 g wurden in $^1/_2$ Liter destilliertes Wasser eingelegt und 2 ccm doppeltnormale Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde kurze Zeit gekocht. Dann wurden die Satins mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen.

Kupferaufnahme:

für 12,15 g Baumwolle entsprechend 2,63 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$

„ 13,7 g „ „ 3,09 ccm $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$

oder für 10,0 g Baumwolle umgerechnet 0,22 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Diese Zahlen bedeuten die Aufnahme von 0,01% metallischem Kupfer, bezogen auf lufttrockne Baumwolle.

Dieselben Baumwollsatins wurden noch mit Alkohol im Soxhletschen Apparat extrahiert. Die Kupferaufnahme blieb jedoch genau die gleiche.

Der Baumwollsatin wird in der Regel aus amerikanischer Baumwolle hergestellt und, um jede Schwächung der Faser zu vermeiden, sehr vorsichtig gebleicht.

Meine Versuche bestätigen die Ansicht von Schwalbe, daß der Satin eine ganz besonders reine Form der Baumwolle darstellt. Es genügt eine Nachbehandlung mit sehr verdünnter Säure, um einen Stoff zu liefern, der annähernd dieselbe geringe Kupferaufnahme zeigt, wie die am weitesten gereinigten Makogarne. Die äußerst geringe Kupferaufnahme scheint der Satin der vorsichtigen Vorbehandlung insbesondere beim Bleichen (Vermeidung der Entstehung von Oxycellulose) zu verdanken. Zur Darstellung von chemisch reiner Baumwollcellulose wird man daher am besten von ungebleichter Baumwolle oder einer derartigen sehr vorsichtig gebleichten Baumwolle ausgehen. Sogenannte chemisch reine Verbandwatte läßt sich nicht verwenden, da sie stets mehr oder weniger stark überbleicht ist und die einmal entstandene (Witzsche) Oxycellulose nur schwer wieder zu entfernen ist.

Zusammenfassung.

Teil I.

Es wurde untersucht, ob an Stelle des in der Technik üblichen „Nachkupferns“ unechter Baumwollfärbungen ein „Vorkupfern“ der Baumwolle vor dem Färben zur Verbesserung der Lichtechtheit angewandt werden könne. Zu diesem Zwecke wurde die Baumwolle in verschiedener Weise mit Kupfersalzen vorbehandelt und dann mit direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen gefärbt („Vorgekupferte“ Färbungen). Zum Vergleich wurde Baumwolle auch direkt mit diesen Farbstoffen gefärbt („direkte“ Färbungen), sowie nachgekupfert („nachgekupferte“ Färbungen).

Die vorgekupferte Baumwolle ließ sich im allgemeinen schlecht anfärben. Die Färbungen sahen unansehnlich aus. Ihre Waschechtheit war gering. Die erzielte Lichtechtheit übertraf die der direkten Färbungen, blieb jedoch erheblich hinter der der nachgekupferten Färbungen zurück. Nur einige Färbungen von Melanogenblau BG pat und Chikagoblau 6B zeigten auch auf vorgekupferter Baumwolle die Echtheit ihrer nachgekupferten Färbungen. Verwendung von mehr Farbstoff oder Zusatz von Natriumsulfat zum Färbebade zur Erzielung tieferer Töne, Nachbehandlung mit wenig Essigsäure zur Erhöhung der Echtheit wurden bei vorgekupferten Benzoreinblaufärbungen versucht. Die vorzügliche Echtheit der nachgekupferten Färbung wurde aber auch auf diesem Wege nicht erreicht.

Die Versuche liefern einen Beitrag zur Lösung der Frage, in welcher Weise das Kupfer die Farbstoffe gegen den Einfluß des Lichtes schützt. Denn sie beweisen, daß auch durch Vorkupfern die Lichtechtheit erhöht wird, wenn auch unter den angewandten Bedingungen nicht in gleichem Maße wie durch Nachkupfern.

Das Kupfer geht allem Anschein nach Verbindungen mit den Farbstoffen ein, denen dann eine größere Lichtechtheit zukommt.

Teil II.

1. Die Literatur über das Verhalten der Baumwolle zu verdünnten Metallsalzlösungen wurde zusammengestellt.

2. Das Verhalten der Baumwolle zu verdünnten Kupfersulfatlösungen wurde quantitativ verfolgt. Das aufgenommene Kupfer läßt sich quantitativ von der Baumwolle mit verdünnter Salzsäure wieder ablösen. Technisch gebleichtes Makogarn fixierte aus verdünnten Kupfersulfatlösungen verschiedener Konzentration stets die gleiche Menge Kupfer. Die Schwefelsäure blieb vollständig in der Lösung zurück.

3. Zu verdünnter Kupferchloridlösung verhielt sich das Makogarn analog.

4. Aus verdünnten Kupferacetatlösungen nahm Makogarn etwas mehr Kupfer auf wie aus Kupfersulfatlösung, ferner mehr, jedoch sehr langsam, mit steigender Konzentration derselben.

5. Gereinigtes Filtrierpapier von Schleicher und Schüll fixierte weniger, einige Kunstseiden, Paulyseide und Xanthogenatseide, annähernd die gleiche Menge Kupfer aus verdünnter Kupfersulfatlösung wie das gebleichte Makogarn. Dagegen nahm ungebleichte Baumwolle erheblich mehr Kupfer auf und zwar zunehmend mehr mit steigender Konzentration der Kupfersulfatlösung.

6. Als Ursache der Kupferaufnahme des technisch gebleichten Makogarnes wurden geringe Mengen verschiedener Verunreinigungen nachgewiesen. Durch vorsichtige Reinigung wurde die Kupferaufnahme erheblich vermindert. Durch Einwirkung starker Natronlauge und häufiges Auskochen mit destilliertem Wasser gelang es schließlich, die Kupferaufnahme verschwindend klein zu bekommen.

7. Bei der Prüfung der Baumwollcellulose auf Reinheit ergab das Verhalten zu Silberoxydammoniaklösung gleiche Resultate, wie das Verhalten zu Fehlingscher Lösung.

8. Die letzte Kupferaufnahme des gereinigten Garnes schreibe ich der von G. Witz beschriebenen Oxycellulose zu. Sie ist beim Bleichen des Garnes in geringer Menge entstanden. Wegen ihrer Unlöslichkeit und Beständigkeit ist sie schwer zu beseitigen. Sie wirkt als Säure und bindet Kupfer. Mit dieser Auffassung stimmen auch folgende Beobachtungen überein: Das aufgenommene Kupfer läßt sich mit Salzsäure wieder entfernen. Die Baumwolle nimmt danach wieder die gleiche Menge Kupfer auf. Die Temperatur ist hierbei ohne Einfluß. Die Kupferaufnahme ist etwas größer aus Kupferacetatlösung als aus Kupfersulfatlösung. Aus der Untersuchung folgt, daß chemisch reine Baumwollcellulose kein Kupfer aus Kupfersalzlösung aufzunehmen vermag.

9. Baumwollsatin zeigte infolge seiner vorsichtigen Vorbehandlung, besonders beim Bleichen, eine sehr geringe Kupferaufnahme.

10. Baumwollcellulose, die mit starker Natronlauge vorbehandelt wurde, zeigte keine Erhöhung der Kupferaufnahme. Hydratcellulose besitzt daher kein Fixierungsvermögen für Kupfer aus verdünnter Kupfersalzlösung.

11. Auch durch stärkere Behandlung mit Säuren wurde die Kupferaufnahme der Baumwollcellulose nicht erhöht. Die Hydrocellulosen nehmen daher kein Kupfer aus verdünnter Kupfersulfatlösung auf. Eine geringe Steigerung der Kupferaufnahme wurde jedoch dann festgestellt, wenn die Darstellung der Hydrocellulosen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose im Vakuum ausgeführt worden war.

12. Cellulose und Hydratcellulose zeigten durchaus kein Adsorptionsvermögen (Aufnahme des unveränderten Salzes) für Kupfersulfat und Kupferacetat in verdünnter wässriger Lösung. In einem Falle wurde eine geringe negative Adsorption beobachtet.

Lebenslauf.

Ich, Otto Georg Hermann Leuchs, evangelisch-lutherischer Konfession, Sohn des Kommerzienrates Wilhelm Leuchs, wurde am 15. April 1885 in Nürnberg geboren. Ich absolvierte das Realgymnasium in Nürnberg im Sommer 1904. Im Wintersemester 1904/1905 studierte ich in München und von da ab in Leipzig Chemie. Nach bestandenem Verbandsexamen arbeitete ich eine wissenschaftliche Untersuchung aus, deren Ergebnisse in vorliegender Dissertation beschrieben sind.

Meine Lehrer waren: v. Baeyer, Hantzsch, Ley, Lockemann, Wo. Ostwald, Pfeffer, Ranke, Röntgen, Rassow, Rinne, Schaum, Stobbe, Wiener, Zirkel.